

ЛЕГИРОВАНИЕ КРЕМНИЕМ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК ПОЛУТОРНОГО СУЛЬФИДА ТУЛИЯ

З. У. Джабуа, М. Г. Тетеловшвили, А. В. Гигинеишвили
*Департамент физики, Грузинский технический университет,
Тбилиси, Грузия*

Поступила в редакцию 29. 05. 2014

Проведено легирование тонких плёнок θ - Tm_2S_3 атомами Si. В области температур 90—500 К измерены температурные зависимости удельного электросопротивления и термо ЭДС легированных плёнок. Исследованы спектральные зависимости фотопроводимости и фото ЭДС в области энергии фотонов 0,2—3,3 эВ. Высказано предположение, что в процессе фотопроводимости существенную роль играют акцепторные уровни, образованные вакансиями в катионной подрешётке, при их компенсации атомами кремния.

Ключевые слова: плёнка, легирование, электросопротивление, термо ЭДС, фотопроводимость, фото ЭДС, донорный уровень, акцепторный уровень.

ЛЕГУВАННЯ КРЕМНІЄМ І ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ПОЛУТОРНОГО СУЛЬФІДУ ТУЛІЯ

З. У. Джабуа, М. Г. Тетеловшвілі, А. В. Гігінеішвілі

Проведено легування тонких плівок θ - Tm_2S_3 атомами Si. В області температур 90—500 К виміряні температурні залежності питомого електроопору і термо ЕРС легованих плівок. Досліджено спектральні залежності фотопровідності і фото ЕРС в області енергії фотонів 0,2—3,3 еВ. Висловлено припущення, що в процесі фотопровідності істотну роль відіграють акцепторні рівні, утворені вакансіями в катіонній підґратці, при їх компенсації атомами кремнію.

Ключові слова: плівка, легування, електроопір, термо ЕРС, фотопровідність, фото ЕРС, донорний рівень, акцепторні рівень.

DOPING BY SILICON AND PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF THIN THULIUM SESQUISULFIDE FILMS

Z. U. Jabua, M. G. Teteloshvili, A. V. Giginishvili

The alloying of thin films θ - Tm_2S_3 is carried out by atoms of Si. In the field of temperatures 90—500 K temperature dependences of specific resistance and thermo EMF of the alloyed films are measured. Spectral dependences of photoconductivity and photo EMF in the field of energy of photons 0.2—3.3 eV are investigated. It is suggested that in the process of photoconductivity an essential role play acceptor level, formed by vacancies in a cationic sublattice, at their compensation by atoms of silicon.

Keywords: film, alloying, resistance, thermo EMF, photoconductivity, photo EMF, donor level, acceptor level.

ВВЕДЕНИЕ

Полуторные сульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют уникальные оптические, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и другие свойства представляющие интерес как с точки зрения практического применения так и для прояснения многих проблемных вопросов физики твёрдого тела [1—8]. Однако,

не все эти соединения изучены достаточно. Ранее нами изучены оптические и фотоэлектрические свойства полуторного сульфида неодима легированного атомами кадмия и свинца [8].

В представленной работе впервые проведено легирование тонких плёнок полуторного сульфида тулия атомами кремния

и исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления, спектральные и температурные зависимости фотопроводимости и фото ЭДС легированных плёнок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На плёнках θ - Tm_2S_3 толщиной 1,4—2,0 мкм и с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 10^8$ Ом·м приготовленных дискретным вакуумным испарением [7], электронно лучевым испарением наносили слой кремния толщиной 8—10 мкм. При напылении вакуум в рабочей камере составлял $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст., температура при напылении кремния была равна 450—500 К. После напыления кремния плёнку до комнатной температуры охлаждали со скоростью ~ 25 град/час. После чего плёнку переносили в кварцевую ампулу, которую откачивали до $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. и затем заполняли её спектрально чистым аргоном, запаивали её и помещали в диффузную печь, где проводили отжиг при температуре ~ 900 К в течении 20—25 час. После отжига плёнку охлаждали до комнатной температуры со скоростью ~ 20 град/час, изымали из ампулы и алмазной пастой полировали поверхность пленки для удаления излишков кремния. Плёнки имели электронную проводимость с удельным электрическим сопротивлением ~ 100 Ом·м. Все легированные плёнки имели тёмно-коричневую окраску. На отожжённых плёнках снимали рентгенодифрактограмму при излучении $CuK\alpha$ с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 0,25 град/мин. Идентификация рентгенодифрактограмм показала, что все максимумы соответствуют θ - Tm_2S_3 и, соответственно можно сказать, что в пределах ошибки эксперимента при легировании не наблюдается появление дополнительной фазы.

Измерения удельного электросопротивления проводили в области температур 95—500 К компенсационным методом, термо ЭДС — абсолютным методом с поправкой ЭДС меди. Точность измерения этих параметров была не хуже 3—4 %. В области энергии фотонов 0,2—3,3 эВ были измерены фотопроводимость (ФП) и фото ЭДС (установка

и методика описаны в [9, 10]). Численные значения ФП рассчитывались на равное число фотонов, соответствующее интенсивности падающего на плёнку излучения 0,1 Вт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления в области температур 90—500 К. Как видно из рисунка, в области температур от 90 до 280 К удельное электросопротивление не изменяется и составляет ~ 100 Ом·м, при дальнейшем увеличении температуры резко уменьшается и при 500 К равняется $\sim 0,4$ Ом·м.

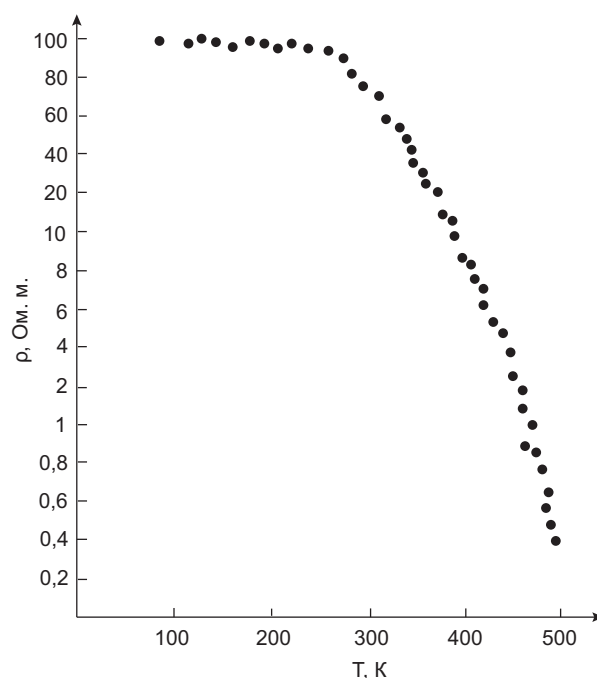


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления от температуры

На рис. 2 приведена зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления от обратной абсолютной температуры, видно, что кривая имеет один прямолинейный участок в области температур ~ 280 —500 К, и он соответствует энергии ионизации 0,32 эВ.

На рис. 3 показана зависимость дифференциальной термо ЭДС от температуры в области ~ 90 —500 К. Термо ЭДС с начала — в области температур 90—250 К быстро увеличивается от 50 до 480 мкВ/град,

а затем в области температур 250—500 К рост замедляется и α достигает величины ~ 550 мкВ/грд. Такая температурная зависимость термо ЭДС хорошо согласуется с данными работ [10—12] для полупроводников РЗЭ, хотя нужно отметить, что объяснение такого поведения требует дополнительных исследований.

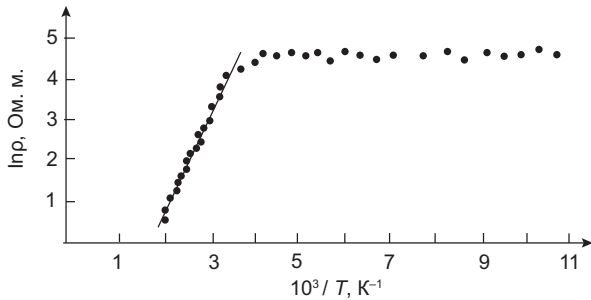


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма удельного электросопротивления от обратной абсолютной температуры

В области энергии фотонов 0,2—3,3 эВ в температурном интервале 90—300 К изучена спектральная зависимость фотопроводимости и фото ЭДС.

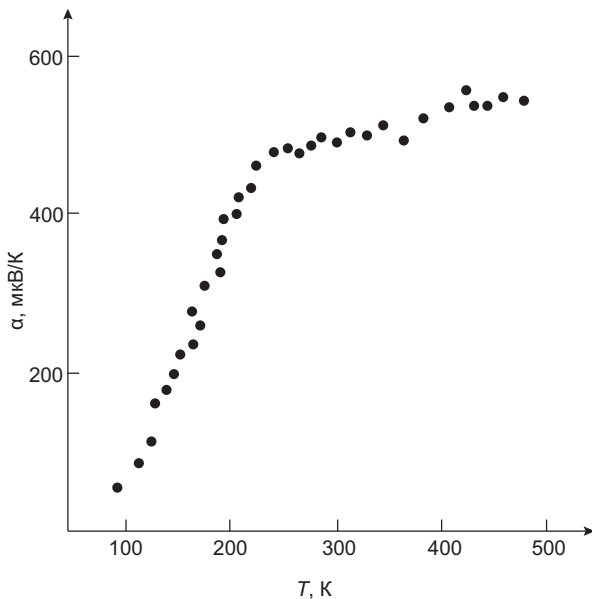


Рис. 3. Зависимость термо ЭДС от температуры

На рис. 4 и 5 представлены спектральные зависимости фотопроводимости соответственно при 95 К и 300 К. Как известно, в диэлектрических материалах, которые не проявляют фотоактивности (к таким материалам относится полупроводниковый сульфид тулия) возможно достижение значительной фотоактивности путём создания компенсированных

акцепторных состояний [13]. Хотя в нашем случае кремний создаёт только донорные центры и высокую фоточувствительность и высокую фото ЭДС, наверное, можно приписать к существованию компенсированных глубоких акцепторных уровней.

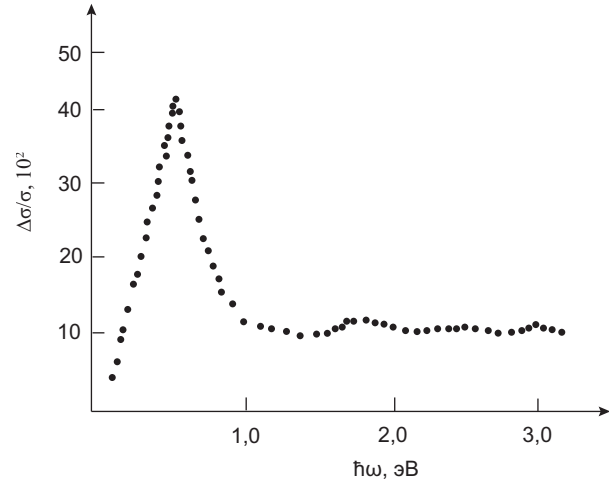


Рис. 4. Спектральная зависимость фотопроводимости при 300 К

Существование акцепторных уровней в полупроводнике связано с существованием в катионной подрешётке вакансии. Как известно [14] в полупроводниках РЗЭ каждый девятый узел в катионной подрешетке является вакантным. Соответственно можно предположить, что в запрещённой зоне полупроводника сульфид тулия существует глубокий акцепторный уровень и фоточувствительность связана с введением донорной примеси кремния, который является одним из источников фотоносителей и оказывает большое влияние на уже существующие акцепторные уровни.

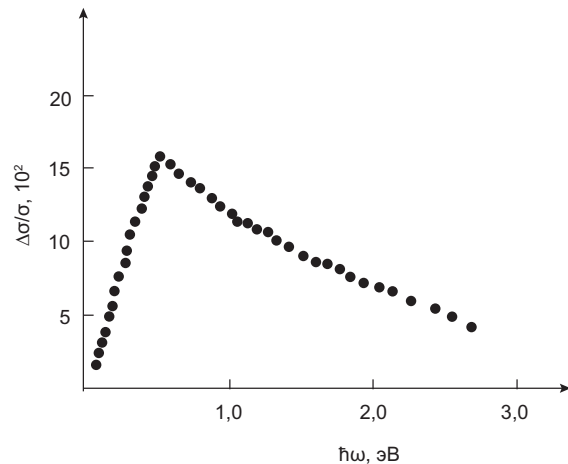


Рис. 5. Спектральная зависимость фотопроводимости при 95 К

Из рис. 4, 5, 7 видно, что на кривых спектральных зависимостей фотопроводимости и фото ЭДС при $\sim 0,51$ эВ наблюдаются хорошо выявленные пики. Можно предположить, что эти пики соответствуют основной энергии донорного уровня кремния. Кроме этого при температуре 90 К при 0,47 эВ наблюдается пик меньшей интенсивности, которая с увеличением температуры исчезает. Можно допустить, что этот последний пик связан с возбуждением донорного уровня кремния. Соответственно интервал между первым возбуждённым состоянием и основным состоянием кремния составляет $0,51 - 0,47 = 0,04$ эВ.

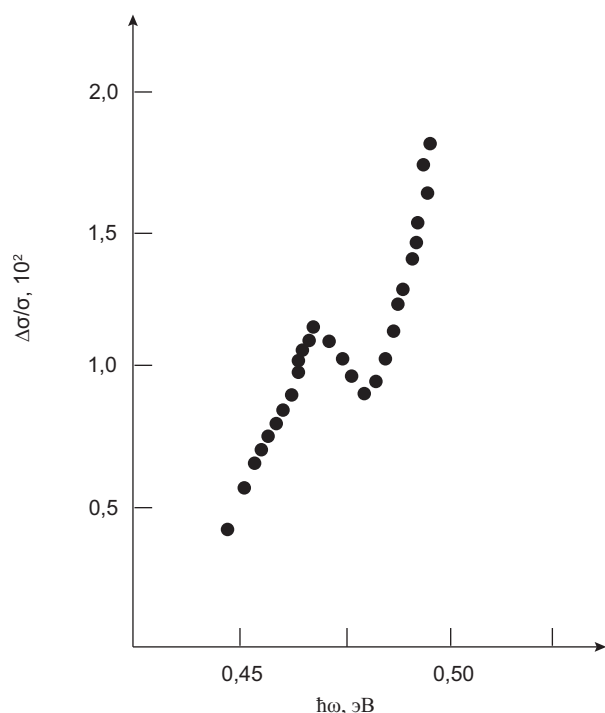


Рис. 6. Тонкая структура в спектре фотопроводимости при 90 К

У длинноволнового края фотопроводимости частотная зависимость близка к экспоненциальной, что свидетельствует о том, что в формировании края поглощения в полупроводнике тулия не участвуют прямые междзональные переходы электронов.

Как показали специальные опыты, несколько десятков циклов, нагрев, охлаждение (проведено до 100 циклов) легированных плёнок в области температур 95—500 К не вызывает восстановления высокого начального удельного электросопротивления и потери фоточувствительности, что делает их

перспективными материалами для создания светочувствительных структур.

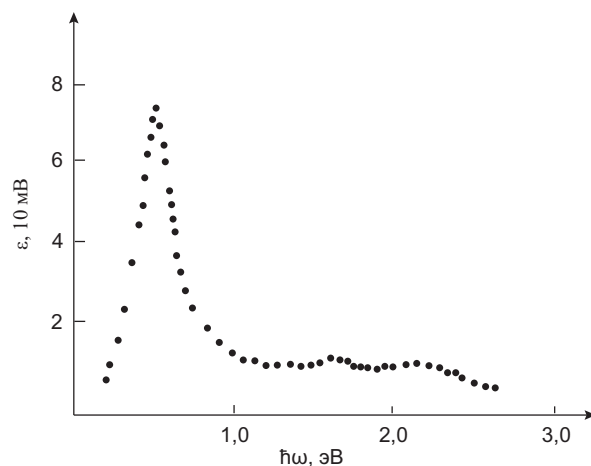


Рис. 6. Тонкая структура в спектре фотопроводимости при 90 К

ВЫВОДЫ

Впервые разработана технология легирования тонких плёнок полупроводника тулия атомами кремния. Показано, что легирование значительно уменьшает удельное электросопротивление плёнок, и они приобретают высокую фоточувствительность, которая сохраняется в пределах нескольких десятков циклов нагрев-охлаждение. Предполагается, что высокая фоточувствительность связана с акцепторными уровнями, созданными вакансиями в катионной подрешетке, и которые компенсируются донорными примесями атомов кремния.

Авторы выражают благодарность Е. В. Подзоровой и В. П. Саратовой за помощь в измерении фотопроводимости и фото ЭДС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gasgnier M. Rare Earth Compounds (Oxides, Sulfides, Silicides, Boron,..) as Thin Films and Crystals // Phys. Status Solidi A. — 1989. — Vol. 114, No. 11. — P. 11—71.
2. Verna A. S. Electronic and optical properties of rare-earth chalcogenides and pnictides // African physical review. — 2009. — Vol. 3. — P. 11—29.
3. Ohta M., Hirai S., Mori T., Nishimura T., Shimakage K. Thermoelectric Properties of Th_3P_4 -type Rare-earth Sulfides Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$) prepared by Reaction of Their Oxides with CS_2 // Journal of Alloys and Compounds. — 2007. — Vol. 451, No. 1—2. — P. 627—631.

4. Ohta M., Hirai S., Kato H, Nishimura T., Uemura Y. Thermoelectric Properties of Lanthanum Sesquisulfides with Ti Additive // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, No. 4. — P. 042106—1—042106—3.
5. Ohta M., Hirai S., Mori T., Yajima Y., Nishimura T., Shimakage K. Effect of non-stoichiometry on thermoelectric properties of γ -Tb₂S_{3-x} // *Journal of Aloys and Compounds*. — 2006. — Vol. 418, No. 1—2. — P. 209—212.
6. Кертман А. В. Оптическая сульфидная керамика // *Соросовский образовательный журнал. Химия*, 2000. — С. 1—6.
7. Тетелошвили М., Джабуа З. Гигинеишвили А. Технология приготовления тонких плёнок Tm₂S₃ дискретным испарением // *Nano-Studies*. — 2013. — Vol. 7. — P. 229—232.
8. Джабуа З. У., Гигинеишвили А. В., Стаматели М. Ю., Давитадзе К. Д., Илуридзе Г. Н. Оптические и фотоэлектрические свойства нелегированных и легированных кадмием и свинцом тонких плёнок полуторного сульфида неодима // *ФТТ*. — 2006. — Т. 48, № 8, — С. 1397—1401.
9. Глурджидзе Л. Н., Кехайов Т. Д., Гзиришвили Д. Г., Бжалава Т. Л., Санадзе В. В. Спектры отражения, поглощения, фотопроводимости и фото ЭДС тонких плёнок YbS при 300 К // *ФТТ*. — 1980. — Т. 22. — С. 660—664.
10. Джабуа З. У. Приготовление, легирование и физические свойства тонких плёнок некоторых сульфидов и антимонидов редкоземельных элементов / Диссертация на соискание учёной степени доктора технических. — Тбилиси, 2005. — 299 с.
11. Tacer S. M., Gruber I. B. Thermoelectric properties of Re compounds // *Mat. Res. Bull.* — 1981. — Vol. 16. — P. 1407—1500.
12. Бьюб Р. Фотопроводимость твёрдых тел. — М., ИЛ, 1962. — 256 с.
13. Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. — Л.: Наука, 1973. — 260 с.
3. Ohta M., Hirai S., Mori T., Nishimura T., Shimakage K. Thermoelectric Properties of Th₃P₄-type Rare-earth Sulfides Ln₂S₃ (Ln = Gd, Tb) prepared by Reaction of Their Oxides with CS₂ // *Journal of Aloys and Compounds*. — 2007. — Vol. 451, No. 1—2. — P. 627—631.
4. Ohta M., Hirai S., Kato H, Nishimura T., Uemura Y. Thermoelectric Properties of Lanthanum Sesquisulfides with Ti Additive // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, No. 4. — P. 042106—1—042106—3.
5. Ohta M., Hirai S., Mori T., Yajima Y., Nishimura T., Shimakage K. Effect of non-stoichiometry on thermoelectric properties of γ -Tb₂S_{3-x} // *Journal of Aloys and Compounds*. — 2006. — Vol. 418, No. 1—2. — P. 209—212.
6. Kertman A. V. Opticheskaya sul'fidnaya keramika // *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. Himiya*, 2000. — P. 1—6.
7. Teteloshvili M., Dzhabua Z. Gigineishvili A. Tehnologiya prigotovleniya tonkih plenok Tm₂S₃ diskretnym isparenem // *Nano-Studies*. — 2013. — Vol. 7. — P. 229—232.
8. Dzhabua Z. U., Gigineishvili A. V., Stamатели M. Yu., Davitadze K. D., Iluridze G. N. Opticheskie i fotoelektricheskie svojstva nelegirovannyh i legirovannyh kadmiem i svincom tonkih plenok polutornogo sul'fida neodima // *FTT*. — 2006. — Т. 48, No. 8. — P. 1397—1401.
9. Glurdzhidze L. N., Kehajov T. D., Gzirishvili D. G., Bzhalava T. L., Sanadze V. V. Spektry otrazheniya, pogloscheniya, fotoprovodimosti i fotoeds tonkih plenok YbS pri 300 K // *FTT*. — 1980. — Т. 22. — P. 660—664.
10. Dzhabua Z. U. Prigotovlenie, legirovanie i fizicheskie svojstva tonkih plenok nekotoryh sul'fidov i antimonidov redkozemel'nyh elementov / *Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni doktora tehnicheskix*. — Tbilisi, 2005. — 299 p.
11. Tacer S. M., Gruber I. B. Thermoelectric properties of Re compounds // *Mat. Res. Bull.* — 1981. — Vol. 16. — P. 1407—1500.
12. B'yub R. Fotoprovodimost' tverdyh tel. — М., ИЛ, 1962. — 256 p.
13. Golubkov A. V., Goncharova E. V., Zhuze V. P., Loginov G. M., Sergeeva V. M., Smirnov I. A. Fizicheskie svojstva hal'kogenidov redkozemel'nyh elementov. — L.: Nauka, 1973. — 260 p.

LITERATURA

1. Gasgnier M. Rare Earth Compounds (Oxides, Sulfides, Silicides, Boron,..) as Thin Films and Crystals // *Phys. Status Solidi A*. — 1989. — Vol. 114, No. 11. — P. 11—71.
2. Verna A. S. Electronic and optical properties of rare-earth chalcogenides and pnictides // *African physical review*. — 2009. — Vol. 3. — P. 11—29.