

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ (МИНОБРНАУКИ РОССИИ)**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

Институт машиностроения, материалов и транспорта
Высшая школа физики и технологий материалов

Работа допущена к защите
Председатель ГЭК
_____ Конников С.Г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах подготовленной выпускной квалификационной
работы (диссертации)

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНОСУЛЬФИДА
САМАРИЯ**

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических
кадров в аспирантуре
направление подготовки 11.06.01 – Электроника, радиотехника и системы
связи

Хавров Глеб Дмитриевич

Научный руководитель
д.х.н., профессор
С.Е. Александров

_____ « ____ » _____ 2020 г.

Автор работы
аспирант
_____ Г.Д. Хавров

Санкт-Петербург
2020

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изготовление тензорезисторов и тензорезистивных датчиков всевозможных механических величин (давлений, деформаций, перемещений, ускорений, вибраций и т.п.) на основе SmS в настоящее время доведено до коммерческого производства. Обнаруженный термовольтаический эффект в образцах на основе SmS (2005) дал толчок к созданию термоэлектрических преобразователей нового типа, работающих при постоянной температуре ~ 450 К, при условии наличия градиента концентрации примесных ионов в образце, в отличие от широко известных термоэлектрических материалов, принцип работы которых основан на эффекте Зеебека (мощность эффекта не превышает 10-12% даже теоретически).

В основе перечисленных свойств РЗС на основе SmS лежат такие особенности этих соединений, как переменная валентность ионов Sm, эффект самолегирования (концентрация донорных уровней $\sim 10^{22} \text{см}^{-3}$), фазовые переходы моттовского типа.

Кроме того, в настоящее время исследования по созданию газовых датчиков на основе SmS. Предполагается, что по селективности, быстродействию и чувствительности они будут превосходить существующие. Эти предположения основаны на повышенной чувствительности полупроводникового сульфида самария к адсорбции на его поверхности химически активных частиц (молекул, атомов или остаточных радикалов), что обусловлено рядом причин: заметно более высокими (по сравнению с оксидами металлов) концентрациями примесных центров, высоким значением диэлектрической проницаемости и существенно отличающимися значениями дебаевской длины экранирования электрона.

Цель и основные задачи

Целью настоящей работы было получение и исследование свойств пленок моносulfида самария и твердых растворов на его основе. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать структурные свойства пленок моносulfида самария и твердых растворов на его основе
2. Исследовать электрические свойства пленок моносulfида самария и твердых растворов на его основе
3. Исследовать газочувствительные свойства пленок моносulfида самария.

Научная новизна

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Обнаружено, что фазовый переход в тонких пленках состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ происходит при концентрации Gd $x = 0.12$.
2. В тонких пленках твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ отклонения от закона Вегарда объясняются переменной валентностью ионов самария.
3. Определена область составов, близких к $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{S}$, имеющих высокие значения БКС при достаточно слабом влиянии температуры на их удельное электросопротивление. Указано на возможность использования тонких поликристаллических пленок состава $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{S}$ в качестве чувствительного элемента тензо(баро)резисторов.
4. Получен экспериментально и подтвержден теоретически явный вид параметрической зависимости электропроводности газочувствительного элемента, отвечающий развертке во времени электропроводности элемента при хемосорбции летучих углеводородов, содержащихся в атмосферном воздухе.

Публикации.

По результатам, представленным в ВКР опубликовано 3 научные работы в реферируемых журналах и 2 в тезисах докладов

Структура и объём работы.

Выпускная квалификационная работа состоит из пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём работы 82 страницы, рисунков 31, таблиц 6. Список литературы содержит 52 источника.

Содержание работы

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных по теме выпускной квалификационной работы. Эти данные показывают актуальность выбранной темы и в дальнейшем используются в работе.

Рассмотрены особенности и свойства РЗС, описаны наиболее часто встречающиеся кристаллические структуры. Показано наличие фазового перехода полупроводник-металл и переменной валентности в моносulfиде самария. Обоснован выбор тонких пленок как объекта исследования. Показаны основные области применения тонких пленок моносulfида самария.

Рассмотрены различные методы получения тонких пленок моносulfида самария, такие как электронно-лучевое и реактивное испарение, магнетронное распыление, MOCVD, импульсное лазерное осаждение. Отдельно рассмотрены вакуумные методы осаждения пленок, показано, что наиболее отработанным и простым методом для осаждения пленок SmS и твердых растворов на его основе является метод взрывного испарения порошка в вакууме.

В результате такого аналитического обзора, в конце главы сформулированы цель и основные задачи исследования.

Во второй главе дана характеристика использованных материалов и подготовка подложек. Помимо этого, рассмотрены методики проведенных экспериментов. Объемные образцы SmS получали методом диффузионной реакции в твердой фазе. Реакция проводилась между Sm и Sm₂S₃. В результате получались поликристаллические образцы SmS, которые затем измельчались в порошок. Тонкие пленки получали методом взрывного испарения порошка в вакууме. Пленки газочувствительных слоев сенсоров наносились по золь-гель технологии. Дополнительно описаны методики проведения рентгеновских исследований и исследований электрических параметров тонких полупроводниковых пленок.

В третьей главе рассмотрены структурные свойства пленок моносulfида самария и твердых растворов на его основе.

В подглаве 3.1. рассмотрены структурные особенности пленок SmS. Получена зависимость параметра решетки от температуры подложки.

Зависимость представлена на рисунке 1. Показано влияние отжига на структуру пленки.

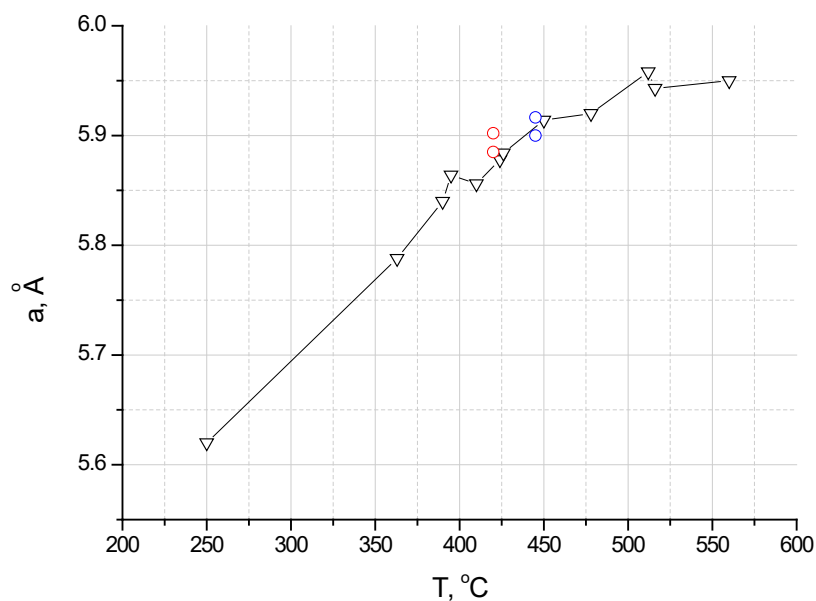


Рисунок 1. Зависимость параметра решетки от температуры подложки

В подглаве 3.2. изучено выполнение закона Vegarda в тонких пленках твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$. Получены зависимости параметра кристаллической решетки от состава. Зависимости представлены на рисунках 2 и 3. Показано, что фазовый переход в твердых растворах $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ происходит за счет механического сжатия материала из-за «химического коллапса». Обнаружено, что тонкие поликристаллические пленки $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ сохраняют свои полупроводниковые свойства лишь до концентрации $x = 0.12$. Показано, что увеличение количества Sm в твердом растворе $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ в тонких поликристаллических пленках полученных методом взрывного напыления приводит к уменьшению параметра решетки, что связано с переменной валентностью ионов самария и спецификой механизма осаждения пленки. Линейность зависимости a от x сохраняется, если пленки получены при одинаковой температуре формирования. Оба факта имеют практическую значимость при использовании материалов для изготовления тонкопленочных

тензорезисторов.

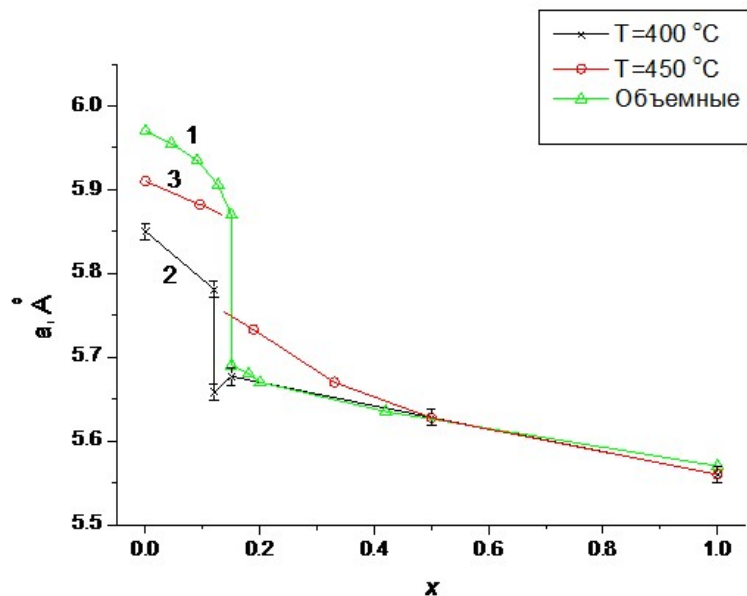


Рисунок 2. Зависимость параметров решетки объемных образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (1) и тонких пленок (2) от состава.

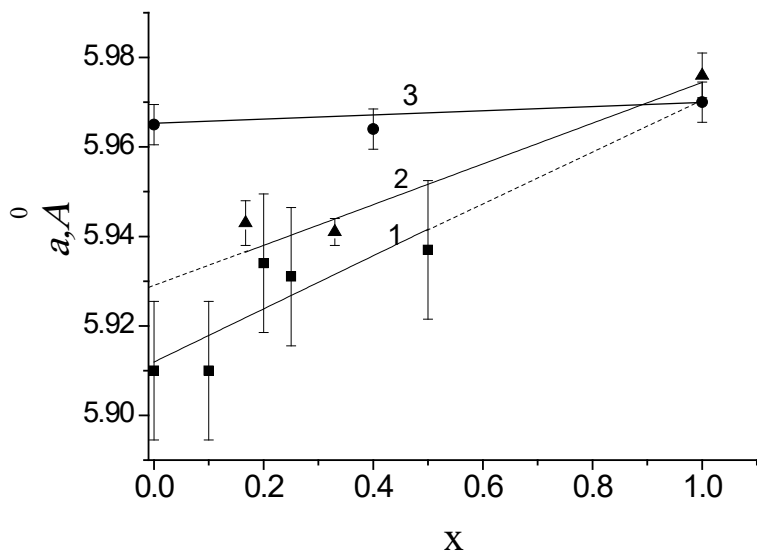


Рисунок 3. Зависимость параметра кристаллической решётки от количества Eu: 1 – в поликристаллических плёнках $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$, $T_1 = 470$ °C; 2 – в поликристаллических плёнках $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$, $T_2 = 530$ °C; 3 – в объёмных поликристаллических образцах.

В четвертой главе рассмотрены электрические свойства пленок моносульфида самария и твердых растворов на его основе.

В подглаве 4.1 показано исследование зависимостей температурного и барического коэффициентов сопротивления от состава тонкой пленки. Зависимость представлена на рисунке 4. Обращает на себя внимание тот факт, что при комнатной температуре ТКС $\alpha(x)$ достаточно быстро убывает по модулю с ростом x , однако остается отрицательным (что характерно для невырожденных и слабо вырожденных полупроводников) даже при переходе через границу фаз (С): полупроводниковой (I) и состояния промежуточной валентности (СПВ) катионов Sm (II). С ростом концентрации Gd x в системе твердых растворов SmS-GdS наблюдаются: во-первых, уменьшение параметра решетки, особенно резкое в области $x \leq 12\%$ в пленках и $\leq 15\%$, в объемных образцах, так называемый «химический коллапс». Во-вторых, рост концентрации свободных электронов, поскольку каждый катион Gd поставляет 1 электрон в зону проводимости. В результате совокупного действия описываемых процессов часть электронов уходит с локализованных 5d-состояний катионов Sm в зону проводимости, дополнительно увеличивая степень ее заполнения и повышая, тем самым, уровень химического потенциала в материале. При достижении определенной концентрации свободных электронов в твердых растворах системы SmS-GdS устанавливается металлический характер проводимости, наблюдаемый в соединении Sm_{0.5}Gd_{0.5}S при T=300 К.

Характер зависимости БКС β от концентрации x Gd в Sm_{1-x}Gd_xS аналогичен таковому для ТКС $\alpha(x)$ с тем небольшим отличием, что функция $\beta(x)$ не выходит в область положительных значений для всех исследованных составов Sm_{1-x}Gd_xS. Этот факт объясняется изменением структуры электронного спектра изучаемых объектов под действием всестороннего сжатия. При этом уменьшается глубина залегания локализованных 5d-состояний ионов Sm, что способствует сохранению активационного механизма процесса электропереноса в твердых растворах.

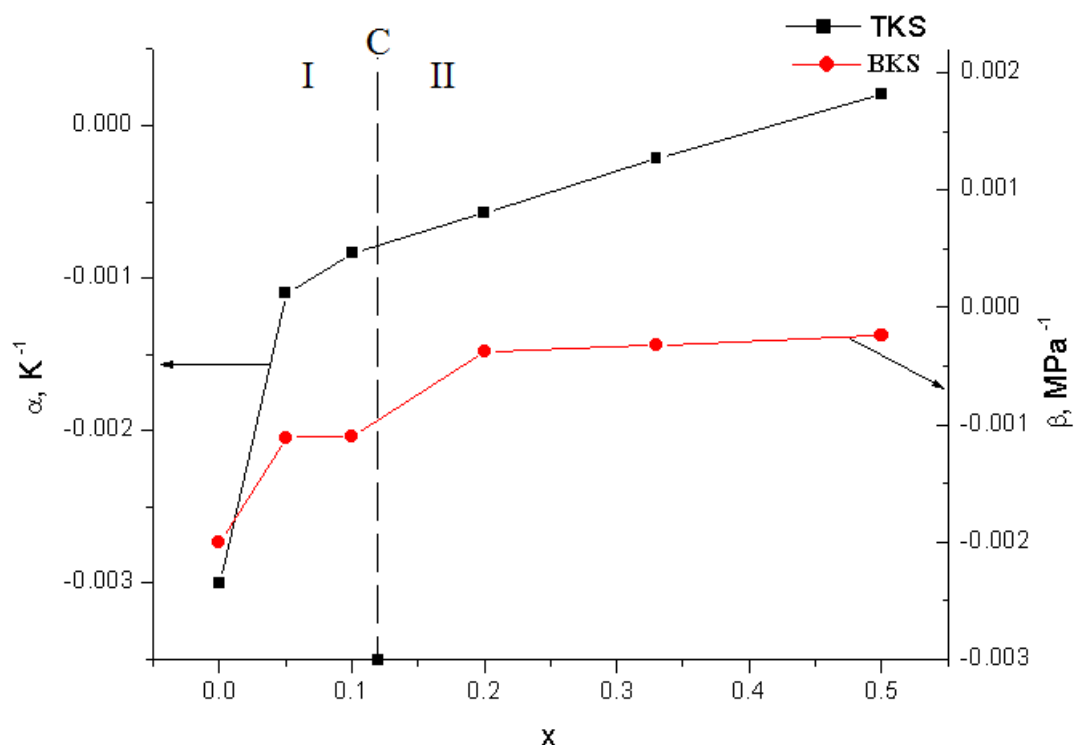


Рисунок 4. Зависимость ТКС и БКС тонких пленок твердого раствора $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ от количества допирующей компоненты x – Gd.

I – область полупроводниковой (п/п фазы твердых растворов SmS-GdS при нормальных условиях; II – область фазы состояния промежуточной валентности (СПВ) катионов Sm в твердых растворах SmS-GdS при нормальных условиях; C – граница фаз.

В разделе 4.2 исследована временная стабильность тонких пленок. Отмечено, что активный рост электросопротивления прекращается на 7 день, но продолжается вплоть до 15 дня. После 15 дня электросопротивление так же растет, но этот прирост становится мал. Полный график зависимости сопротивления от времени представлен на рисунок 5. Показано, что к 60 дню образцы становятся стабильными. Некоторые образцы были помещены в температурную камеру, где в течение недели находились при температуре 150 С. После этого было снова измерено их электросопротивление. Как можно заметить из рисунка 5, сопротивление этих образцов увеличилось, однако в течение недели оно вновь стабилизировалось, и в дальнейшем изменения практически не были заметны. Небольшие колебания, возможно

связаны с изменением внешних условий, таких как температура в помещении, влажность и давление воздуха.

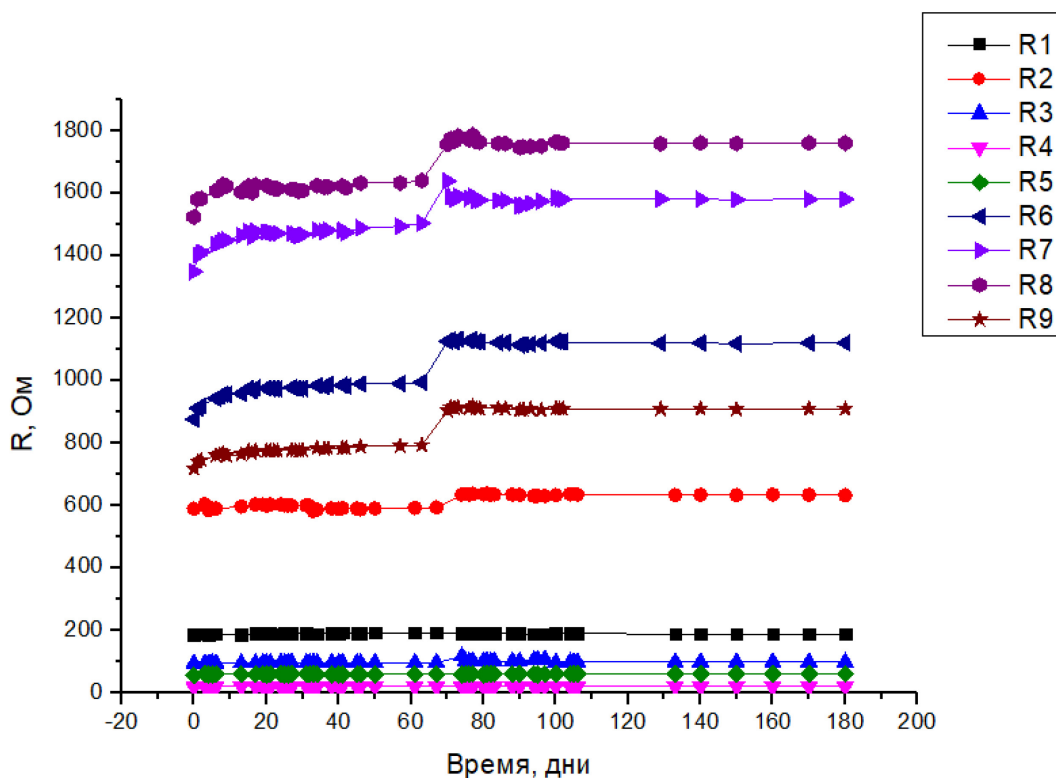


Рисунок 5. График зависимости изменения сопротивления от времени.

В пятой главе описаны эксперименты по созданию газовых сенсоров.

В подглаве 5.1 показаны результаты экспериментов по детектированию метана и пропана сенсорами на основе SmS. Экспериментальные данные представлены на рисунках 6 и 7. Полученные данные позволят, в дальнейшем, сформулировать основные принципы построения полупроводниковой Фурье-спектроскопии применительно к детектированию молекул летучих углеводородов с помощью твердотельных химических газовых сенсоров.

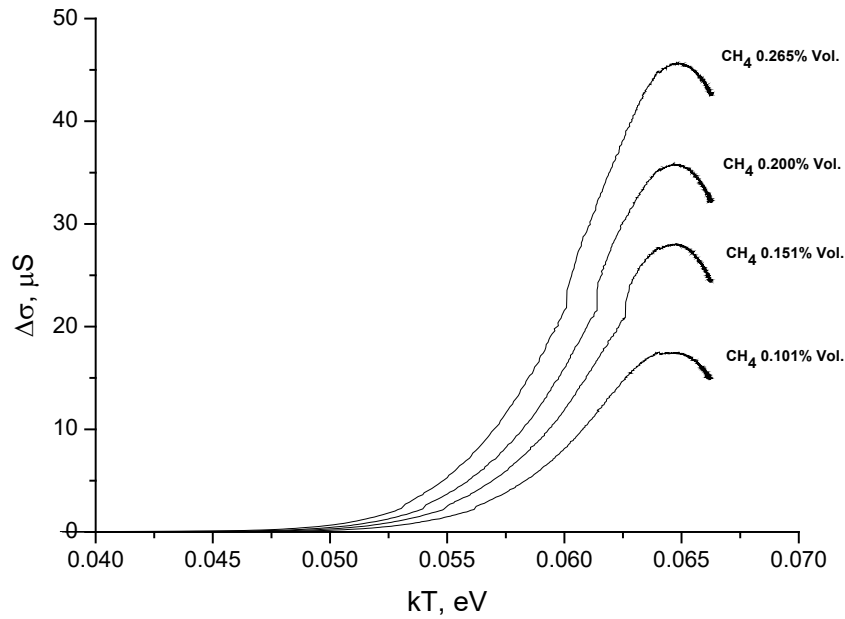


Рисунок 6. Отклик полупроводникового газового сенсора *SmS* при различных концентрациях метана, содержащихся в атмосферном, очищенном от примесей, воздухе, а именно: 0.265 об. %, 0.200 об. %, 0.151 об. %, 0.101 об. %. По осям координат отложены: разностный сигнал изменения электропроводности датчика во времени (микро-Сименс) между нагревом датчика в ПГС смеси (соответствующей концентрации метана) и нагревом датчика в нулевом воздухе при соответствующем изменении абсолютной температуры поверхности образца в градусах К, выраженные в эВ.

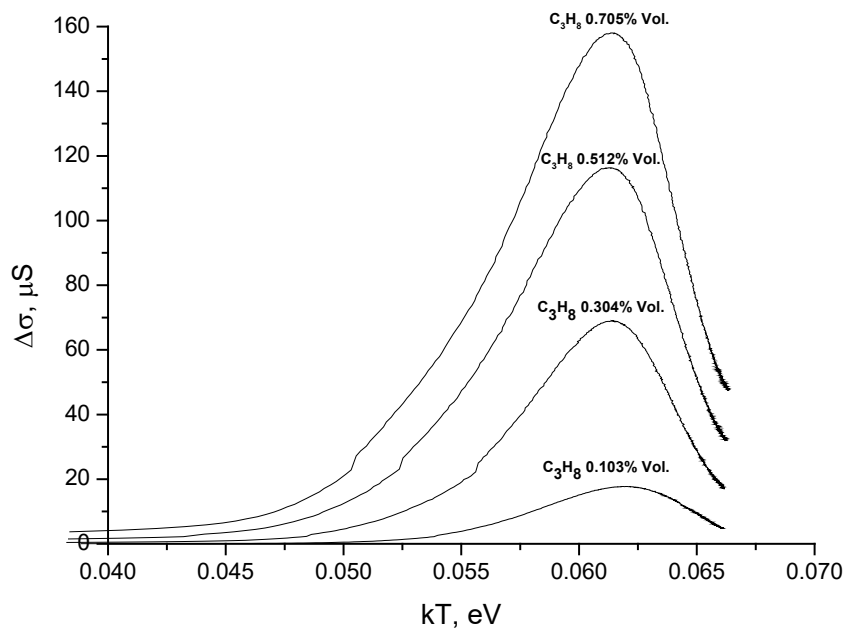


Рисунок 7. Отклик полупроводникового газового сенсора *SmS* при различных концентрациях пропана, содержащихся в атмосферном, очищенном от примесей, воздухе, а именно: 0.705 об. % , 0.512 об. %, 0.304 об. % , 0.103 об. %. По осям координат отложены: разностный сигнал изменения электропроводности датчика во времени (микро-Сименс) между нагревом датчика в ПГС смеси (соответствующей концентрации пропана) и нагревом датчика в нулевом воздухе при соответствующем изменении абсолютной температуры поверхности образца в градусах К, выраженные в эВ.

В подглаве 5.2. описан расчет самосогласованных электрофизических параметров полупроводниковых газовых сенсоров. Приведен результат полученного решения системы уравнений в программе *Mathcad* (уравнения выведены в рамках модели барьерной проводимости), причем получены уникальные данные: по постоянной кристаллической решетки *SmS*, согласующиеся с полученными экспериментальными данными для кристаллической решетки сульфида самария после обработки дифрактограмм образцов. Получены также согласующиеся с литературными данными, величины диэлектрической проницаемости среды для сульфида самария ($\epsilon \sim 18-20$ из литературы и наш результат расчета $\epsilon = 19.362$):

$$\xi_0 = 2.143$$

$$\mu := 0.087$$

$$A := 5.97 \cdot 10^{-10}$$

$$\xi = -1.022$$

$$\sigma - \left(\frac{1}{d}\right) \cdot q \cdot \mu \cdot \sqrt{2 \cdot Nd \cdot \left(\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot \frac{T}{q^2 \cdot Nd}\right)^{0.5} \cdot \left(\sqrt{e^{\xi_0} + \xi_0} - 1\right)} = 0$$

$$(\sigma - \sigma) + q \cdot \mu \cdot \sqrt{2 \cdot Nd \cdot \left(\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot \frac{T}{q^2 \cdot Nd}\right)^{0.5} \cdot \left(\sqrt{e^{-\xi} + \xi} - 1 - \sqrt{e^{-\xi_0} + \xi_0} - 1\right)} = 0$$

$$\frac{[(\sigma) - (\sigma)]}{(\sigma)} + d \cdot \sqrt{Nd \cdot \left(\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot \frac{T}{q^2 \cdot Nd}\right)^{0.5} \cdot \frac{\left(\sqrt{e^{-\xi} + \xi} - 1 - \sqrt{e^{-\xi_0} + \xi_0} - 1\right)}{\left(\sqrt{e^{\xi_0} + \xi_0} - 1\right)}} = 0$$

$$A - \frac{\left(\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot \frac{T}{q^2 \cdot Nd}\right)^{0.5}}{(|\xi| + \xi_0) \cdot 1.69} = 0$$

$$\text{Find}(\mu, Nd, \varepsilon, A) = \begin{pmatrix} 0.087 \\ 3.842 \times 10^{24} \\ 19.362 \\ 5.963 \times 10^{-10} \end{pmatrix}$$

Проведена обработка экспериментальных данных для метана в безразмерных терминах изменения электропроводности газочувствительного элемента (показана на рисунке 8, все кривые для разных концентраций метана были нормированы на полученное максимальное значение изменения электропроводности сенсора при заданной концентрации метана). В этом случае концентрационная зависимость электропроводности газочувствительного элемента становится функцией одного параметра (концентрации метана), что подтверждается данными рисунка 9, на котором представлено одно из сечений представленной зависимости для фиксированной температуры поверхности датчика (в нашем случае 492 °C). При этом, как нетрудно видеть из рисунка 9, выполняется линейная

взаимосвязь между безразмерной электропроводностью газочувствительного элемента в представленных координатах.

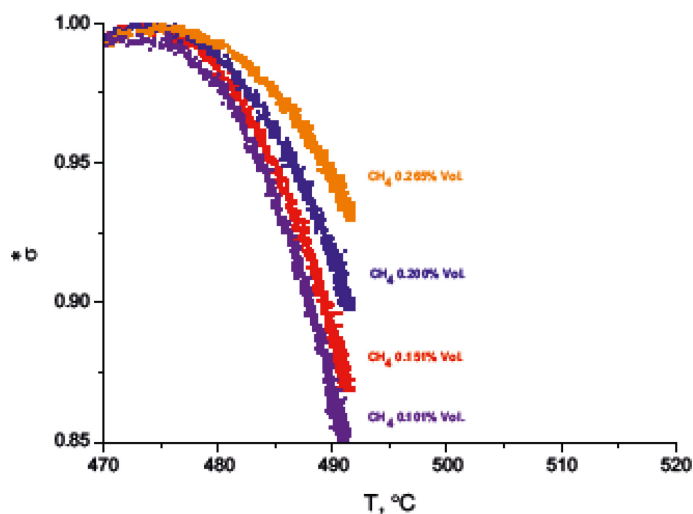


Рисунок 8. Обработка экспериментальных данных для метана в безразмерных терминах изменения электропроводности газочувствительного элемента

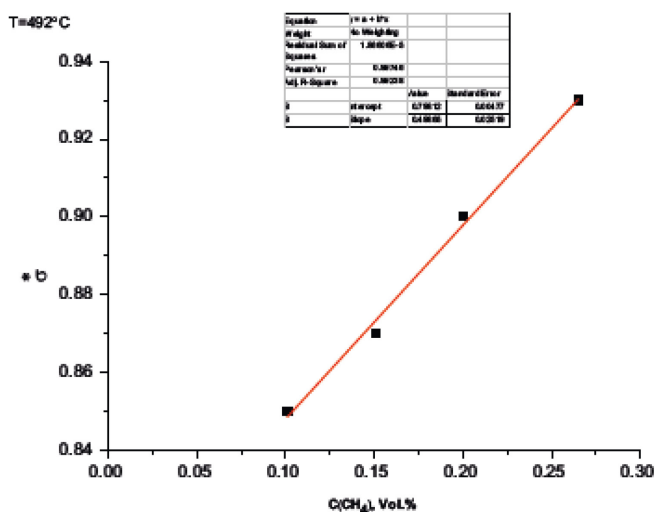


Рисунок 9. Линейная зависимость между концентрацией метана, содержащейся в атмосферном воздухе, и величиной адсорбции в безразмерных терминах изменения проводимости газового сенсора при заданном сечении по температуре детектора 492 °С.

В подглаве 5.3. описана разработка теоретических моделей хемосорбции. Показан переход к стационарному значению безразмерной величины изменения электропроводности образца сульфида самария. Стационарное значение безразмерной величины изменения

электропроводности (фактически определяющее проводимость датчика при заданной температуре T) $a = (\sigma_0 - \sigma_\infty) \sigma_0 / \sigma_\infty^2$, является пропорциональным начальной концентрации электронов проводимости полупроводника (или концентрации сверхстехиометрических ионов $[Sm^{3+}]$).

В подглаве 5.4. показано получение температурной зависимости электрофизических параметров датчиков. Приводится обработка экспериментальных данных в виде трех рисунков(10-12), однозначно и триединым образом решающих задачу селективности, чувствительности и быстродействия газочувствительного элемента:

$$G_3(\tau) := 2 \cdot 10^{-11} \cdot \tau^4 - 9 \cdot 10^{-8} \cdot \tau^3 + 9 \cdot 10^{-5} \cdot \tau^2 - 0.0101 \cdot \tau$$

$$S(\omega) := \int_{500}^{1200} G_3(\tau) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot \tau} d\tau$$

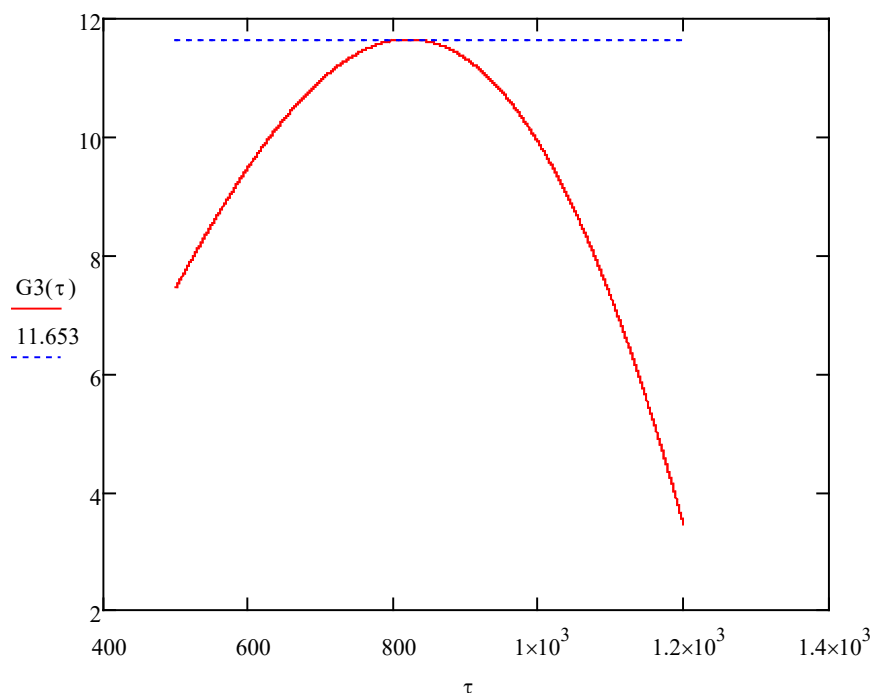


Рисунок 10. Спектральная характеристика концентрационного датчика в точке экстремума по температуре в терминах проводимости $G_3(\tau)$ как функции времени и вид использованного преобразования Фурье.

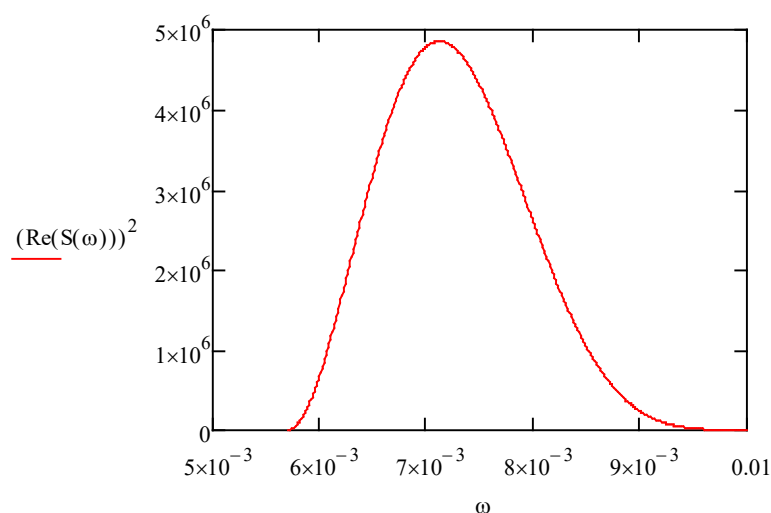


Рисунок 11. Преобразование Фурье: квадрат вещественной части, полученная спектральная амплитудно-частотная зависимость датчика

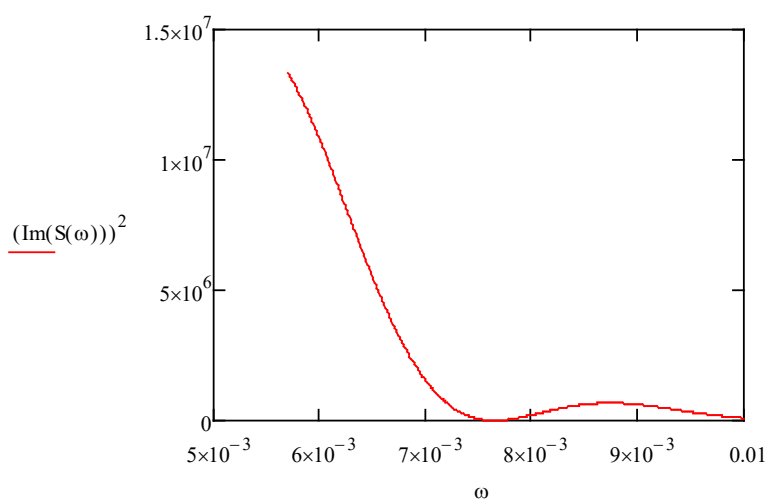


Рисунок 12. Частотная зависимость квадрата мнимой части полученного преобразования Фурье.

В подглаве 5.5 описан алгоритм калибровки для полупроводниковых сенсоров концентраций летучих углеводородов на примере бензина, паров сольвента, толуола. При калибровке газочувствительных элементов получены данные по изменению электропроводности датчика во времени в процессе его нагрева или остывания. Оказалось, что для указанных молекул выделенные частотные характеристики составляют для различных концентраций компонентов в атмосферном воздухе следующие значения: для

бензина $\sim 0.0406 \text{ c}^{-1}$ (остывание) и $\sim 0.036 \text{ c}^{-1}$ (нагрев), для паров сольвента: $\sim 0.459 \text{ c}^{-1}$ (нагрев), для толуола $\sim 0.208 \text{ c}^{-1}$ (нагрев).

В заключении приводятся выводы, вытекающие из приведённого исследования.

ВЫВОДЫ

1. При циклическом отжиге пленок SmS на стеклянной подложке наблюдается уменьшение параметра решетки, что связано с увеличением дефектности пленки и, как следствие, увеличением количества ионов Sm^{3+} .
2. Фазовый переход в твердых растворах $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ действительно происходит за счет механического сжатия материала из-за «химического коллапса». Практически важным выводом является то, что тонкие поликристаллические пленки $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ сохраняют свои полупроводниковые свойства лишь до концентрации $x = 0.12$.
3. В тонких пленках твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ отклонения от закона Вегарда объясняются переменной валентностью ионов самария.
4. На основании полученных в настоящей работе результатов определена область составов, близких к $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{S}$, имеющих высокие значения БКС при достаточно слабом влиянии температуры на их удельное электросопротивление. Указано на возможность использования тонких поликристаллических пленок состава $\text{Sm}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{S}$ в качестве чувствительного элемента тензо(баро)резисторов.
5. Показано, что состав $\text{Sm}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{S}$ должен обладать близким к нулю ТКС, и, следовательно, может быть использован в качестве чувствительного элемента в пленочных датчиках высокого давления.
6. Получен экспериментально и подтвержден теоретически явный вид параметрической зависимости электропроводности газочувствительного элемента, отвечающий развертке во времени электропроводности элемента при хемосорбции летучих

углеводородов, содержащихся в атмосферном воздухе. Представленные результаты исследований подтверждают возможность построения метода газового анализа: полупроводниковой Фурье-спектроскопии

ПУБЛИКАЦИИ

1. В.В. Каминский, С.М. Соловьев, Г.Д. Хавров, Н.В. Шаренкова. Механизм фазового перехода полупроводник-металл в тонких пленках состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. ФТП, **52** (1) 45 (2018)
2. Kaminskii, V.V., Solov'ev, S.M., Khavrov, G.D. *et al.* Structural features of $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ thin polycrystalline films. *Semiconductors* **51**, 828–830 (2017)
3. S.A. Kazakov, M.A. Grevtsev, G.D. Havrov "The development of semiconductor Fourier spectroscopy principles for the gas analysis on the example of the volatile hydrocarbons concentrations thin-film sensors on based on rare-earth elements", 2018, J. Physics : Conference Series, 10.1088/1742-6596/1135/1/012107.
4. Kazakov S A, Grevtsev M A, Khavrov G D, Solov'ev S M, Sharenkova N V, Kazanin M M, Kaminskii V V Calculation of self-consistent electrophysical parameters of semiconductor gas sensors based on samarium sulfide for semiconductor Fourier spectroscopy of volatile hydrocarbons contained in atmospheric air. J. Phys.: Conf. Ser. (1400) 077058
5. В.В. Каминский, С.М. Соловьев, Н.Н. Степанов, Г.А. Каменская, Г.Д. Хавров, С.Е. Александров. Тонкопленочные барорезисторы на основе твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. (в печати)