

УДК 537.9

**А. Н. Воропай, Ю. М. Лянгузов****Получение пленок моносulfида самария комбинированным методом**

*Рассматриваются результаты эксперимента по получению тонких пленок моносulfида самария методами вакуумного термического и термовзрывного испарения, объединенными в одном технологическом процессе (комбинированный метод напыления). В работе была проанализирована зависимость сопротивления пленок моносulfида самария от условий их формирования. На основании полученных данных оценено, что толщина лимитирующего слоя 30–60 нм. Также определено, что использование комбинированного метода напыления пленок моносulfида самария приводит к увеличению коэффициента тензочувствительности на 20–30%.*

*Ключевые слова: моносulfид самария, тонкие пленки, вакуумное напыление.*

**Об авторах**

**Воропай Александр Николаевич** – кандидат химических наук, доцент кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна», руководитель направления в ЗАО «МПОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ». *E-mail: voropay@techno-com.ru*. Московская обл., г. Дубна, пр. Боголюбова, 23/1–38.

**Лянгузов Юрий Максимович** – студент кафедры нанотехнологий и новых материалов государственного университета «Дубна». *E-mail: dinara-nio@techno-com.ru*.

Полупроводниковые материалы на основе редкоземельных элементов проявляют ряд экзотических свойств, таких как присутствие вблизи поверхности Ферми в низкотемпературных условиях квазичастиц с огромной массой (тяжелые фермионы), непостоянная валентность ионов, а также эффекты, характерные для Кондо-систем. Эти феномены могут быть объяснены наличием  $4f$ -подуровней, неоднородно заполненных электронами и связанными с ним локализованными магнитными моментами [5].

Моносulfид самария (SmS) не является исключением, а потому открывает широкие перспективы как для прикладных исследований, так и для фундаментальных. В качестве представляющих наибольший интерес функциональных свойств можно выделить термо-вольтаический [1] и тензорезистивный [6] эффекты, благодаря последнему данный материал нашел применение в качестве чувствительного элемента тензодатчиков [8].

Одной из технических проблем, сдерживающих распространение данных датчиков, это сложность в формировании тонких поликристаллических пленок. Наиболее распространенным способом на сегодняшний день считается метод термовзрывного испарения, который позволяет получать поликристалли-

ческие пленки с сохранением тензочувствительности. Также известны работы по исследованию возможности получения поликристаллической пленки моносulfида самария магнетронным распылением [13], где показано, что обеднение самарием конечной пленки можно снизить за счет регулирования расстояния между мишенью и подложкой лазерного распыления. Лазерное напыление приводит к формированию чрезвычайно мелких кристаллитов ( $d \leq 100$  Å), что приводит к возникновению большого количества дефектов на поверхности и высокой доле прыжковой проводимости в механизме электропереноса. Таким образом, полупроводниковые свойства пленки шунтируются прыжковой проводимостью [10; 11].

Термическое испарение моносulfида самария ранее не рассматривалось как подходящий для данного материала способ из-за образования на поверхности конечной пленки различных полиsulfидных фаз. Наиболее близким по технологии был метод термического испарения из двух источников, но в этом случае необходимо очень тщательно поддерживать температуру испарителя, а иначе будет наблюдаться существенное отклонение от стехиометрического состава [7; 9].

В работе предлагается рассмотреть эпитаксиальный рост моносulfида самария на поверхности поликристаллической пленки моносulfида самария. Для сохранения необхо-

димого состава поверхности пленки перед термическим напылением не выносились на воздух, что препятствовало образованию на поверхности различных оксидных фаз.

### Экспериментальная часть

Для создания на поверхности субстрата поликристаллической пленки использовались порошки SmS чистотой 98% (примеси  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , прочие примеси  $<100 \text{ ppm}$ ) с размерами частиц  $<50 \text{ мкм}$  и  $90\text{--}120 \text{ мкм}$  для термического и термовзрывного испарений соответственно.

Экспериментальные образцы были созданы комбинированным методом – путем объединения термического и термовзрывного методов в одном технологическом процессе. В качестве субстрата были выбраны стеклянные пластины толщиной  $140 \pm 5 \text{ мкм}$ . Напыление проводилось в вакууме на установке УВН–71–П, при давлении  $10^{-7}\text{--}10^{-8} \text{ атм}$ . Температура подложки составляла  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Напыление проводилось в 2 стадии:

1. Термовзрывное испарение моносульфида самария на всю поверхность подложек при вращении карусели. На вольфрамовый испаритель, нагретый до  $2600 \pm 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , порцион-

но высыпался порошок SmS фракции  $90\text{--}120 \text{ мкм}$  со скоростью  $5\text{--}30 \text{ мг/мин}$ . Продолжительность напыления 40 минут.

2. Термическое испарение моносульфида самария. В ходе этого процесса каждый отдельный образец фиксировался над вольфрамовым испарителем с навеской порошка SmS фракции  $<50 \text{ мкм}$ . Масса навески 2 г. Температура на испарителе выбиралась в диапазоне  $1000\text{--}2300 \text{ }^\circ\text{C}$ . На данном этапе напыление проводилось через маску, закрывающую половину площади подложки. Продолжительность напыления 20 минут для каждого из образцов.

Для измерения коэффициента тензочувствительности у полученных экспериментальных образцов на поверхность были нанесены методом термического испарения в вакууме 3 контакта из никеля (рис. 1а), т.к. данный металл имеет низкий уровень «шума» [2; 3] при контакте с моносульфидом самария. На рис. 1б представлена схема измерений, где  $R_1$  – это сопротивление пленки, полученной термовзрывным испарением, а  $R_2$  – это сопротивление пленки, полученной комбинацией двух методов (термовзрывным, затем термическим).

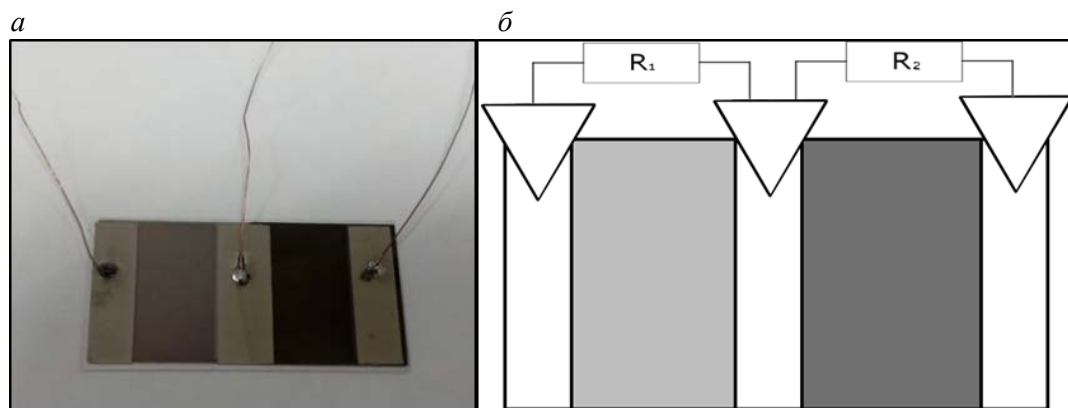


Рис. 1. а) фотография образца; б) схема подключения контактов для измерения сопротивления

Значение сопротивления определялось контактно мультиметром Fluke 103. Определение коэффициента тензочувствительности проводилось согласно уравнению (1):

$$K = \frac{\Delta R}{R \cdot \varepsilon}, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент тензочувствительности;  $\Delta R$  – абсолютное изменение сопротивления, вызванное деформацией, Ом;  $R$  – начальное

сопротивление недеформированного тензорезистора, Ом;  $\varepsilon$  – относительная деформация.

Изгиб образцов осуществлялся вокруг цилиндра круглого сечения диаметром 1 мм при радиусе кривизны, равном 300 мм. Относительная деформация на изгиб была 0.025%.

### Результаты и обсуждение

График зависимости отношения сопротивления пленки, полученной термовзрывным методом к сопротивлению пленки, полученной комбинированным методом, от температуры

испарителя на второй стадии представлен на рис. 2. Экстраполяция участка кривой в области перехода (от 1800 до 2100 °С) дает возможность установить начало сублимации моносulfида самария в вакууме, которая начинается при температуре  $1873 \pm 100 \text{ K}$ , что ниже справочного значения в  $2373 \text{ K}$  [12].

Из кривых зависимости  $R_1/R_2$  от температуры по формуле (2) рассчитаны значения для  $R_t$  – сопротивление пленки моносulfида самария, полученной термическим испарением (рис. 3). Полагая, что обе пленки независимы

друг от друга и их можно рассматривать как два проводника, соединенных параллельно (рис. 4),

$$R_t = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}, \quad (2)$$

где  $R_1$  – сопротивление пленки моносulfида самария, полученной термовзрывным испарением;  $R_2$  – сопротивление пленки моносulfида самария, полученной комбинированным методом.

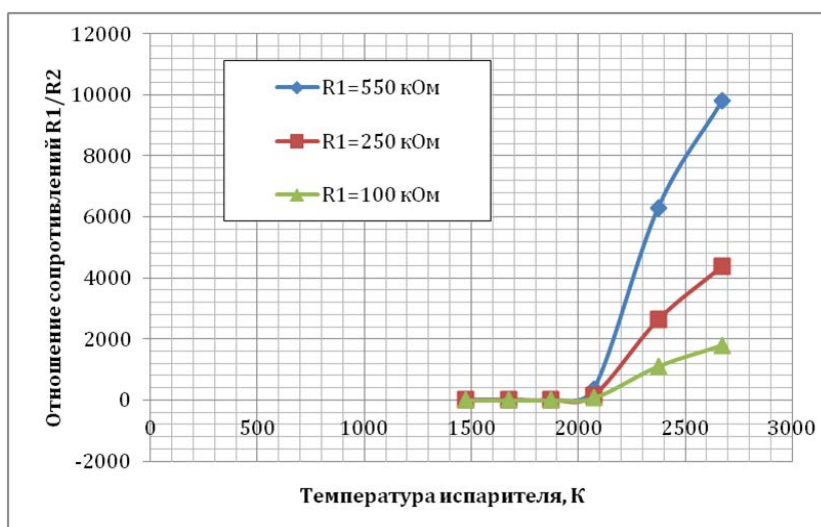


Рис. 2. Кривые зависимости  $R_1/R_2$  от температуры испарителя при различном  $R_1$

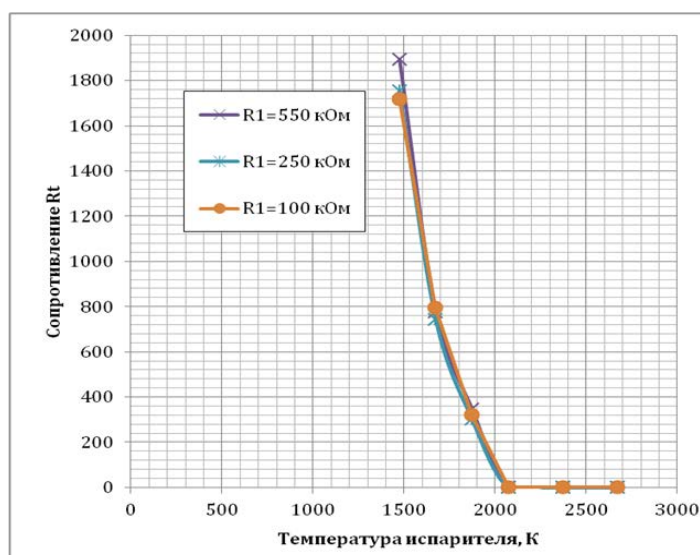


Рис. 3. Кривые зависимости  $R_t$  от температуры при различном  $R_1$

На рис. 5 показаны кривые зависимости коэффициента тензочувствительности комбинированных пленок от  $R_t$ . Повышение тензо-

чувствительности пленки можно объяснить увеличением размеров частиц моносulfида самария и увеличением площади границ раз-

дела между частицами моносulfида в поликристаллической пленке. Уменьшение тензочувствительности связано с повышением проводимости пленки без увеличения коэффициента тензочувствительности (т.е. за счет образования аморфной полисульфидной проводящей пленки, не обладающей тензочувствительными свойствами), что аналогично замыканию. Максимум коэффициента тензочувствительности приходится на значение сопротивления  $R_t$  400–800 кОм, что является лимитирующим значением сопротивления пленки моносulfида самария, полученной термиче-

ским испарением, и дальнейшее снижение сопротивления пленки, полученной термическим испарением, предположительно не приводит к укрупнению частиц моносulfида, а приводит к формированию полисульфидной аморфной пленки. Оценка толщины лимитирующего слоя, который связан с глубиной проникновения паров SmS в объем поликристаллической пленки, при проводимости пленки моносulfида самария около 0.04 Ом·м [4] находится в интервале 30–60 нм. Толщины поликристаллических пленок по оценке равны 42, 95 и 236 нм, для  $R_1 = 550, 250$  и 100 кОм соответственно.

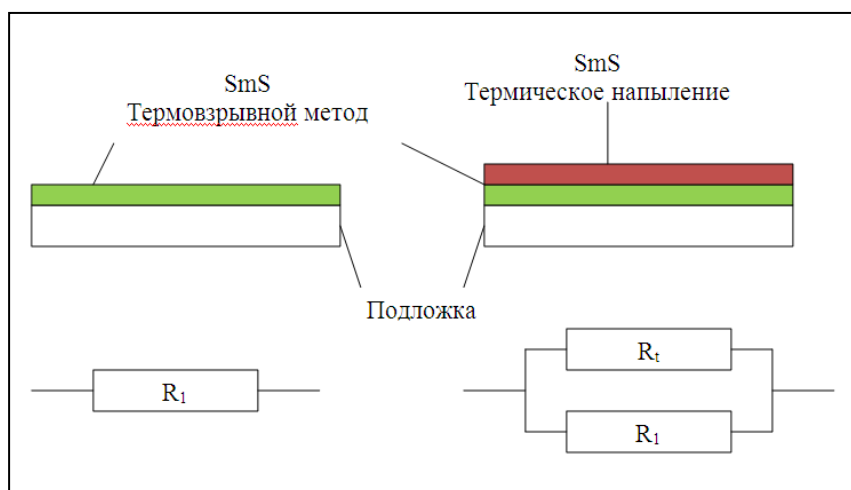


Рис. 4. Схема расположения слоев в образцах и эквивалентные им электрические схемы

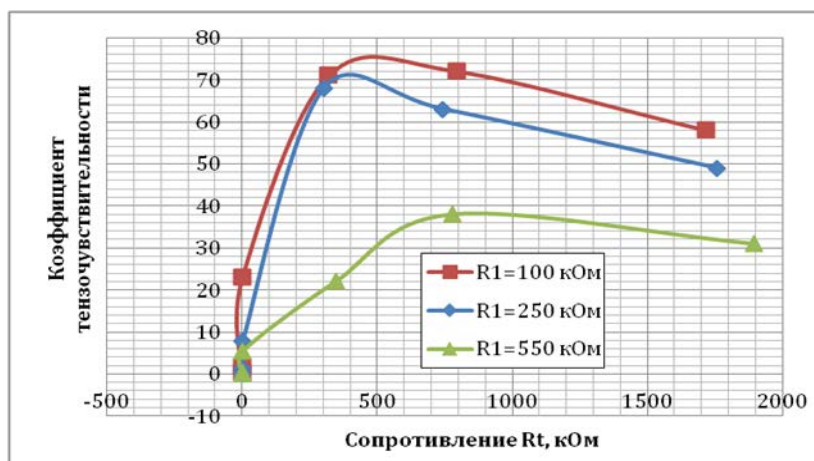


Рис. 5. Кривые зависимости  $K$  от сопротивления  $R_t$

Отличие кривой (рис. 5) для  $R_1 = 550$  кОм от кривых  $R_1 = 250$  и 100 кОм связано, скорее всего с тем, что толщина поликристаллической пленки сравнима с толщиной лимитирующего слоя, и поэтому можно ожидать, что

процесс формирования пленки на этапе термического испарения происходит как на поверхности кристаллитов моносulfида, так и на поверхности подложки, а это приводит к сильно-

му снижению итогового сопротивления и быстрой потере тензочувствительности.

### Выводы

Результаты работы показали, что комбинированный процесс дает возможность получать тонкие пленки моносulfида самария с повышенным коэффициентом тензочувствительности. Рост коэффициента ограничен пересыщением лимитирующего слоя моносulfида самария либо ограниченной практической скоростью роста кристаллов, что приводит к формированию на поверхности пленки разнообразных полисulfидных фаз, не обладающих тензочувствительностью. Это уменьшает конечное сопротивление пленки, не повышая общую тензочувствительность образца. Оценено, что толщина лимитирующего слоя находится в интервале 30–60 нм. Комбинированный метод получения пленок моносulfида самария дает возможность получать пленки с коэффициентом тензочувствительности на 20–30% выше, чем при термовзрывном испарении.

### Библиографический список

1. Аномальная термоэдс в моносulfиде самария / М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 136–138.
2. Диффузия никеля в sulfиде самария / В.А. Дидик [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2006. – Т. 32. – С. 1–5.
3. Исследование диффузии никеля в sulfиде самария / В.А. Дидик [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8. – С. 273–274.
4. Полупроводниковые тензорезисторы на основе моносulfида самария для космических аппаратов. Преобразование деформации / Н.М. Володин [и др.] // Вестник ФГУП НПО им. С.А. Лавочкина. – 2012. – Т. 3. – С. 33–37.
5. Молодых А.А. Полупроводниковый sulfид самария и тензорезисторы на его основе : дисс. ... к.т.н. / А.А. Молодых. – СПб. : ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 2017.
6. Каминский, В. В. Пьезосопротивление полупроводникового sulfида самария / В.В. Каминский, А.В. Голубков // Физика твердого тела. – 1979. – Т. 21, вып. 9. – С. 2805–2807.
7. Пат. 2459012 Российская Федерация. Способ изготовления тонких пленок на основе моносulfида самария / Зенкевич А.В. Лебединский Ю.Ю., Парфенов О.Е., Сторчак В.Г., Тетерин П.Е. Дата заявки 01.10.2010.
8. Володин, Н. М. Тензометрия на основе редкоземельных полупроводников в космических аппаратах / Н.М. Володин, Ю.Н. Мишин, В.В. Каминский // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. – 2011. – Т. 5. – С. 51–55.
9. Тензорезистивный эффект в тонких пленках монокалькогенидов самария / С.И. Гребинский [и др.] // Деп. ЦНИИ «Электроника». – 1983. – Т. 9201. – С. 25.
10. Тензорезисторы на основе лазерных конденсатов моносulfида самария / А.М. Богодельный [и др.] // Школа по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ : тез. докл., АН СССР, Красноярск. – 1989. – С. 16–17.
11. Patent US № 6132568.A Manufacturing method of samarium sulfide thin films / Jin Ping, Tanemura Sakae.
12. Okamoto H. S-Sm (Sulfur-Samarium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2010. – V. 31. – P. 577.
13. Technical Ceramics from Samarium Monosulfide for the Thermal Explosion and Magnetron Methods of Production of SmS Films / V.G. Bamburov [et al] // Doklady Physical Chemistry. – 2017. – V. 473. – P. 66–70.

Поступила в редакцию  
14.12.2018