

# Механизм стабилизации металлической модификации $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ при фазовом переходе полупроводник—металл под давлением

© Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.В. Романова, Н.Н. Степанов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2008 г.)

На основании сравнительного анализа структурных особенностей и электрических параметров монокристаллов  $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$  в полупроводниковой и стабильной при атмосферном давлении металлической фазах сделан вывод, что в материалах с составом  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  стабилизация металлической фазы после ее получения под высоким гидростатическим давлением происходит за счет увеличения степени дефектности материала. Последнее находит свое отражение в уменьшении размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Аналогичным образом сохраняется металлическая фаза  $\text{SmS}$ , возникающая в приповерхностном слое после полировки поверхности образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-08-00289), а также ООО „Эс эм Эс-тензо“ (Санкт-Петербург).

PACS: 64.70.kg, 61.05.Cf, 72.80.Ga

В работе [1] показано, что электрические параметры полупроводниковых соединений на основе  $\text{SmS}$  при одинаковости химического состава зависят в первую очередь от размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР). Там же показана возможность влиять на электрические параметры путем изменения величины ОКР, что открывает новые технологические возможности при изготовлении полупроводниковых структур на основе указанного соединения. В [2] было установлено, что фазовый переход полупроводник—металл, происходящий в приповерхностном слое образцов при их полировке, связан с уменьшением величины ОКР в процессе полировки. Не совсем ясно, однако, что первично — фазовый переход или изменение ОКР. Дело в том, что в процессе полировки могут возникать давления, превышающие критическое давление фазового перехода полупроводник—металл в  $\text{SmS}$  ( $P_{\text{cr}} = 6.5 \text{ kbar}$ ), и за счет этого концентрация электронов проводимости  $n$  должна стать выше характерного для точки фазового перехода критического значения  $n_{\text{cr}} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . С другой стороны, согласно [1], величины  $n > n_{\text{cr}}$  могут возникнуть и вследствие уменьшения ОКР, так как в процессе полировки происходит интенсивное разрушение материала, что закономерно ведет к уменьшению ОКР. Поскольку ионы самария, занимающие места в подрешетке серы („дефектные“ ионы  $\text{Sm}$ ) и ответственные за возникновение примесных донорных уровней  $E_i = (0.03–0.05) \text{ eV}$ , а следовательно, и за величину  $n$ , располагаются на границах ОКР [3], уменьшение ОКР ведет к повышению  $n$ . При этом, согласно расчетам [3],  $n > n_{\text{cr}} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  может быть достигнута при размерах ОКР в  $\text{SmS}$  менее  $300 \text{ \AA}$ , а в соответствии с экспериментальными данными [2] переход  $\text{SmS}$  в металлическое состояние происходит при величинах ОКР, лежащих в интервале  $215–300 \text{ \AA}$ . Таким

образом, металлическая фаза  $\text{SmS}$  может возникнуть в результате одного только уменьшения ОКР.

Чтобы выяснить, как проходит реальный процесс фазового перехода в  $\text{SmS}$ , необходим специальный эксперимент. Как известно [4], при гидростатическом сжатии образцов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  ( $0.13 < x < 0.15$ ) они переходят в металлическое состояние и при снятии давления остаются в металлической фазе неопределенно долгое время (согласно нашим данным, не менее 24 лет). В данной ситуации мы не имеем, как при полировке, локальных сосредоточенных давлений, приводящих к разрушению поверхности образца и уменьшению ОКР при индуцировании фазового перехода. Тем не менее стабилизация металлической фазы после фазового перехода имеет место.

Исследовались монокристаллические образцы, приготовленные методом направленной кристаллизации из расплава [5]. Они выкальвывались из слитка по плоскостям спайности [100] и имели характерные размеры порядка  $3 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}$ .

Гидростатическое сжатие образцов осуществлялось в поршневой камере высокого давления при температуре  $300 \text{ K}$ . В качестве среды, передающей гидростатическое давление на исследуемые образцы, применялась полиэтилсилоксановая жидкость ПЭС-5. Давление измерялось калиброванным манганиновым манометром. Фазовые переходы монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  в металлическое состояние под давлением фиксировались по скачкообразному падению их электросопротивления, которое измерялось стандартным компенсационным методом на постоянном токе. Кроме того, фазовые переходы в монокристаллах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  сопровождались характерным звуком (щелчком) в камере высокого давления, поскольку в результате резкого уменьшения объема образцов при переходе освободившиеся

Экспериментальные и расчетные данные для основных фаз „черного“ и „золотого“ образцов

Образец	$a, \text{Å}$	$\beta_{200}, 10^{-3} \text{ rad}$	$\beta_{800}, 10^{-3} \text{ rad}$	$L, \text{Å}$	$\Delta a/a$	$V$	$n_{\text{calc}}, \text{cm}^{-3}$	$n_{\text{exp}}, \text{cm}^{-3}$
„Черный“	5.901	0.35	7.45	$\sim 3000$	$0.67 \cdot 10^{-3}$	0.012	$2.9 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{21}$
„Золотой“	5.684	2	38	650	$1.88 \cdot 10^{-3}$	0.052	$3.6 \cdot 10^{21}$	$\sim 10^{22}$

пространство мгновенно заполняется жидкостью ПЭС-5. Характерная величина давления фазового перехода для образцов  $Sm_{1-x}Gd_xS$  с составами, близкими к критическому ( $x \approx 0.15$ ), составляет  $P \approx 0.18 \text{ GPa}$ . До сжатия образцы были черного цвета, после сжатия цвет менялся и становился золотисто-желтым. Следует отметить, что металлическая фаза сохранялась не только на поверхности, но и внутри образца: при раскалывании образца поверхности сколов также были золотисто-желтыми. Изменялись и электрические свойства образцов. На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления образца  $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$  до и после фазового перехода. Судя по этим данным, фазовое превращение можно характеризовать как переход от сильно вырожденного полупроводника к металлу (см. таблицу).

Нами было проведено рентгеноструктурное исследование образцов  $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$  до и после фазового перехода. При этом изучалось изменение постоянной кристаллической решетки  $a$ , размеров ОКР  $L$  и микронапряжений  $\Delta a/a$ . Дифрактометрические экспериментальные данные получены на аппарате ДРОН-2 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Запись рентгенограмм образцов сжатия до и после проводилась в одинаковых условиях. Истинное уширение  $\beta$  отражений (200) и (800) определялось методом аппроксимации [6]. В качестве эталона использовался монокристаллический Si. Отражения (200) основных фаз образцов и (111) эталона удовлетворительно аппроксимируются функцией вида  $(1 + bx^2)^{-1}$ . Для аппроксимации отражений (800) образцов и (333) эталона более подходит функция вида  $(1 + kx^2)^{-2}$ . Рассчитанные величины истинных уширений  $\beta_{200}$  и  $\beta_{800}$  для отражений (200) и (800) соответственно использовались для вычисления размеров ОКР

$$L = \frac{\lambda}{\beta_{200} \cos \theta_{200}}, \quad \lambda = 1.392 \text{ Å}, \quad (1)$$

и микронапряжений

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta_{800}}{4 \text{tg } \theta_{800}}. \quad (2)$$

Результаты представлены в таблице вместе со значениями доли дефектного вещества на границах ОКР  $V$  [2]

$$V = 1 - \left( \frac{L - 2a}{L} \right)^3, \quad (3)$$

величинами параметров кристаллической решетки основных фаз  $a$  и концентрациями свободных носителей

$n_{\text{calc}}$  и  $n_{\text{exp}}$  в образцах до сжатия („черный“) и после („золотой“).

На рис. 2 приведены дифрактограммы „черного“ и „золотого“ образцов. На дифрактограмме „черного“ образца (штриховая линия) помимо отражения (200) основной полупроводниковой фазы присутствует пик (200) металлической фазы ( $2\theta \approx 28.36^\circ$ ,  $a \approx 5.684 \text{ Å}$ ), ее процентное содержание относительно основной фазы  $\sim 2.5\%$ ,  $L \approx 265 \text{ Å}$ . Максимальная интенсивность „ме-

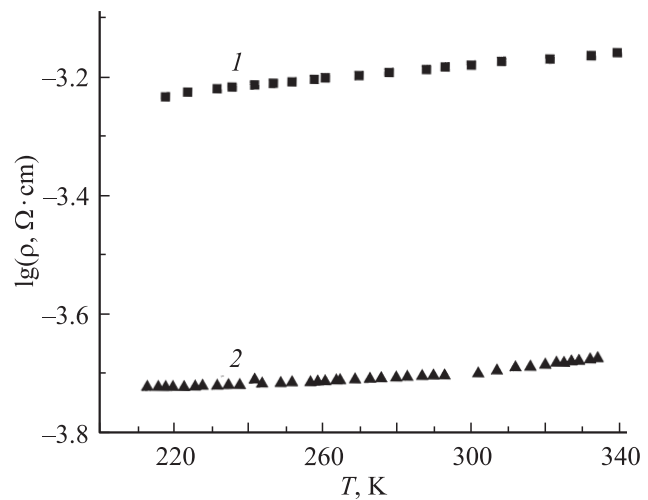


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления образца  $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$  от температуры. 1 — до гидростатического сжатия, 2 — после гидростатического сжатия.

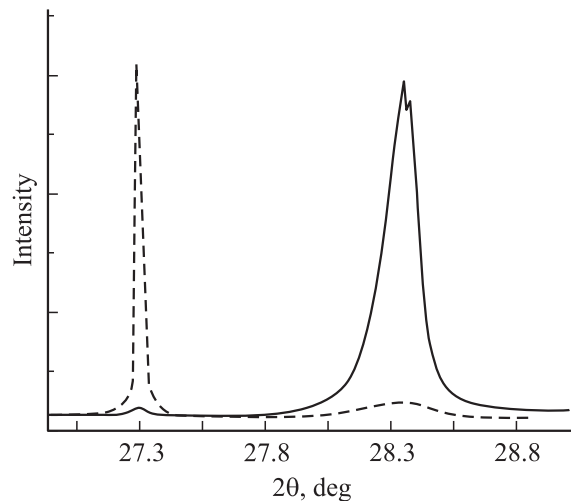


Рис. 2. Дифрактограммы образца  $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$  до (штриховая) и после гидростатического сжатия (сплошная линия).

таллического“ пика наблюдается при максимальной интенсивности пика основной фазы, т.е. включения металлической фазы ориентированы так же, как и основная „черная“ фаза. На дифрактограмме „золотого“ образца (сплошная линия) видно, что основной становится металлическая фаза.

Из полученных результатов прежде всего следует, что уменьшение ОКР наступает вследствие фазового перехода, а не наоборот. Из данных таблицы видим, что после приложения давления и последующего фазового перехода полупроводник–металл величина ОКР уменьшается более чем в 4 раза. Такое уменьшение размеров областей кристаллов с идеальной структурой кристаллической решетки (ОКР) может являться следствием некоторой несинхронности перехода в металлическое состояние по объему образца при достижении критического давления, приводящей к появлению дислокаций несоответствия вследствие разницы в величинах  $a$  в полупроводниковой („черной“) и металлической („золотой“) фазах. По-видимому, аналогичная картина имеет место и при полировке SmS алмазной пастой: в областях под крупинками алмаза возникают давления выше критического для фазового перехода полупроводник–металл, и материал локально переходит в металлическое состояние, что ведет к возникновению дислокаций несоответствия и уменьшению ОКР.

Из данных таблицы следует также, что после фазового перехода повышаются величины микронапряжений (почти в 3 раза). Причина этого та же, что приводит к возникновению дислокаций несоответствия. Однако микронапряжения (напряжения второго рода) не изменяют удельный объем вещества [6]. В материалах на основе SmS изменение  $n$  пропорционально изменению удельного объема (относительному изменению объема, другими словами), следовательно, такие напряжения не приводят к изменению  $n$ . Поэтому они не влияют на процессы достижения значения  $n_{cr}$  при фазовом переходе под давлением и сохранения за критических значений  $n$  после снятия давления (сохранение металлической фазы).

Рассмотрим степень дефектности „черной“ и „золотой“ фаз  $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$  и ее связь с концентрацией электронов проводимости. Если считать, что каждый ион  $Gd^{3+}$  дает в зону проводимости один дополнительный электрон, то их вклад в величину  $n$  составит  $xN = 0.15 \cdot 1.8 \cdot 10^{22} = 2.7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $N$  — концентрация ионов металла в соединении). Для перехода в трехвалентное состояние всех примесных доноров  $E_i$  в SmS достаточно величины  $n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$  [7, 8], поэтому все „дефектные“ ионы самария также дают по одному электрону в зону проводимости. Отсюда следует, что вклад таких ионов самария в величину концентрации электронов проводимости в  $Sm_{0.85}Gd_{0.15}S$  составит  $V \cdot N = 0.012 \cdot 1.8 \cdot 10^{22} = 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В таком случае для данного состава  $n \approx N(x + V) = 2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , что и соответствует экспериментально полученной величине  $n \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Аналогичным образом, используя значение  $V$  из таблицы, можно оценить гипотетическую

величину  $n$ , которая была бы у „золотого“ образца, если бы он не перешел в металлическое состояние (ионы самария, находящиеся в регулярных узлах кристаллической решетки, остались бы в двухвалентном состоянии):  $n = N(0.15 + 0.052) = 3.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, для твердых растворов при  $x = 0.15$  величина  $n_{cr}$  находится в интервале  $(2.9–3.6) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Для составов  $Sm_{1-x}Gd_xS$  при  $0 < x < 0.15$  наблюдается увеличение  $n_{cr}$  при увеличении  $x$ .

Из полученных результатов можно сделать вывод, что в случаях возникновения в материалах на основе SmS стабильной во времени металлической фазы ответственность за ее появление несет приложенное давление, а за стабилизацию — уменьшение величины ОКР, т.е. увеличение степени дефектности материала.

## Список литературы

- [1] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.В. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **50**, 7, 1158 (2008).
- [2] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.В. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **47**, 4, 598 (2005).
- [3] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. ФТТ **48**, 10, 1777 (2006).
- [4] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 2, 261 (1978).
- [5] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [6] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Металлургия, М. (1970). С. 145.
- [7] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 12, 3568 (1980).
- [8] С.И. Гребинский, В.В. Каминский, А.В. Рябов, Н.Н. Степанов. ФТТ **24**, 6, 1874 (1982).