

Процесс разрушения монокристаллов SmS при фазовом переходе полупроводник–металл под действием гидростатического сжатия

© Н.Н. Степанов, Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.М. Казанин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 18 января 2012 г.)

Исследовано поведение внутренних микронапряжений, величины области когерентного рассеяния рентгеновского излучения и остаточного количества металлической фазы при циклическом нагружении монокристаллов SmS гидростатическим давлением выше критического для фазового перехода полупроводник–металл. Показано, что разрушение образцов происходит при достижении микронапряжениями величин, соответствующих пределу прочности монокристаллов SmS. С увеличением количества циклов нагружений наблюдается плавное уменьшение области когерентного рассеяния, сопровождающееся уменьшением количества металлической фазы в образцах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-08-00583-а)

Исследование влияния гидростатического сжатия на электрические и структурные свойства монокристаллов SmS в температурном диапазоне 293–383 К позволило установить, что это соединение испытывает скачкообразный изоморфный фазовый переход типа NaCl–NaCl при давлении $P = 0.65$ GPa с изменением удельного объема $\approx 14\%$ [1]. Согласно [1], при снижении давления до ≤ 0.1 GPa монокристаллы SmS претерпевают обратный фазовый переход, сопровождающийся распространением в них многочисленных трещин вдоль направлений [100], приводящих к полному разрушению испытываемых образцов при атмосферном давлении. Последующие исследования при гидростатическом сжатии монокристаллов SmS, синтезированных в Лаборатории редкоземельных полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, обнаружили некоторые отличия их свойств от таковых, использованных в [1]. Так, было установлено, что в зависимости от условий синтеза монокристаллы SmS в пределах области гомогенности обладали при нормальных условиях как полупроводниковым, так и металлическим характером проводимости (подробнее см. [2]). Их удельное электросопротивление могло более чем на порядок превосходить таковое, характерное для монокристаллов, исследованных в [1]. Барический коэффициент электросопротивления $\partial(\ln R)/\partial P$ и само критическое давление фазового перехода P_{cr} образцов SmS существенным образом зависели от исходной концентрации свободных носителей тока [3]. Кроме того, в отличие от [1], монокристаллы допускали при комнатной температуре многократное циклирование по давлению с прохождением точек прямого и обратного фазовых переходов. Последний факт не был до настоящего времени описан нами в научных публикациях ввиду его кажущейся на тот момент малозначимости, ибо в конечном счете все исследованные монокристаллы разрушались после определенного количества циклов. Изучение вопросов устойчивости высокобарической („металлической“ или

„золотой“ [2]) фазы SmS в тонких поликристаллических пленках и в твердых растворах с трехвалентными редкоземельными металлами методами рентгеноструктурного анализа побудило вновь обратиться к этому свойству образцов SmS и предположить наличие зависимости их прочностной устойчивости при прохождении точек фазового перехода от степени совершенства монокристаллов.

С целью проверки высказанного предположения были проведены исследования монокристаллов SmS с полупроводниковым типом проводимости и исходной концентрацией носителей тока $\approx 10^{19}$ cm⁻³. Все испытываемые образцы SmS предварительно проходили рентгеноструктурный анализ, и для них определялись: величина области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, величины микродеформаций $\varepsilon = \Delta a/a$ (a — постоянная решетки SmS) и исходное содержание „золотой“ фазы в образце (в %).

Критерием степени совершенства кристаллов SmS служила величина ОКР рентгеновских лучей, поскольку последняя показывает размеры областей образца, имеющих практически идеальную структуру, и тем самым является мерой его дефектности [4,5]. После аттестации образцы подвергались воздействию гидростатического давления до величины $P = 0.71$ GPa, превышающей критическое давление фазового перехода полупроводник–металл в SmS. Гидростатическое сжатие образцов осуществлялось в камере высокого давления в среде кремнийорганической жидкости ПЭС-5. Цикл нагружения образцов давлением завершался снижением последнего до атмосферного. Далее образцы извлекались из камеры и вновь проходили рентгеноструктурный анализ, затем процесс воздействия давлением повторялся. Все исследования проводились при комнатной температуре $T = 300$ К. В общем случае испытываемые образцы выдерживали без разрушения до десяти циклов нагружения. Структурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-2 (θ – 2θ -сканирование, $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

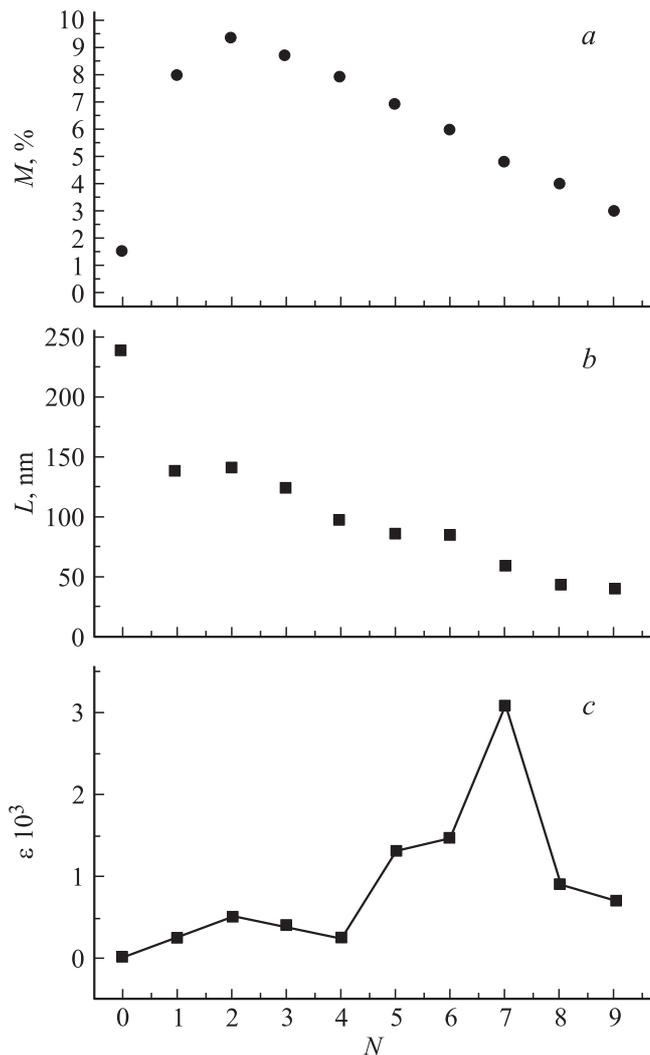


Рис. 1. Экспериментальные зависимости от количества циклов нагружения N : *a* — массовой доли металлической фазы в монокристалле полупроводникового SmS (в %); *b* — величины области когерентного рассеяния рентгеновских лучей L ; *c* — микродеформаций.

Процентное содержание металлической фазы SmS по отношению к основной — полупроводниковой — определялось из соотношений интенсивностей их пиков отражений (200) на дифрактограммах. Величины ОКР и микродеформаций определялись методом аппроксимации [4] по двум отражениям. В качестве эталона использовался монокристаллический кремний. Более подробно методика расчета вышеуказанных параметров изложена в [6–8].

Рассмотрим полученные результаты. На рис. 1, *a* представлена зависимость массовой доли M металлической фазы SmS в полупроводниковой для одного из образцов в зависимости от количества циклов нагружения N . Исходная величина ОКР L в образце составляла ≈ 239 nm, что характеризует достаточно хорошо сформированный монокристалл. Согласно проведенным ранее исследова-

ниям, величины ОКР для монокристаллов SmS укладываются в диапазон 125–250 nm [5,9].

Первоначально образец SmS имел включения металлической фазы на уровне $\approx 1.5\%$, наличие которых можно объяснить их образованием при выкалывании монокристалла из исходного слитка и манипуляциями с ним в процессе подготовки эксперимента.

После первого цикла нагружения образец покрылся сеткой трещин, а количество металлической фазы в нем увеличилось до 8%. Включения этой фазы отчетливо наблюдались на поверхности образца в оптический микроскоп. Величина ОКР при этом снизилась до ≈ 138 nm (рис. 1, *b*), а микродеформация кристаллической решетки ϵ несколько увеличилась (рис. 1, *c*), что вполне объяснимо, если учесть появление в образце дислокаций несоответствия [10] и трещин в результате прямого и обратного фазовых переходов. Вершины трещин и дислокаций являются концентраторами механических напряжений и, следовательно, стабилизаторами металлической фазы SmS при нормальных условиях. Поскольку распространение трещин и дислокаций в образце стопорится наличием таковых, движущихся в перпендикулярном направлении, такое двухфазное состояние кристалла SmS с большим содержанием металлической фазы может сохраняться неопределенно долго.

Увеличение массовой доли металлической фазы SmS после второго нагружения до 9.4% свидетельствуют об увеличении количества концентраторов напряжений в испытуемом образце. Тот факт, что величина ОКР при этом не изменилась, можно объяснить тем, что процесс разрушения образца на этом этапе не затронул мелкие достаточно совершенные монокристаллические области, в которых фазовые переходы прошли без нарушения структуры.

После третьего цикла нагружения величина ОКР уменьшилась и фактически подошла к нижней границе, за которой монокристалл уже не может существовать (< 125 nm) [5]. Последующие циклы нагружений до 7-го включительно характеризуются уменьшением доли металлической фазы в образце, величины ОКР и ростом микродеформаций ϵ . После 7-го цикла величина микродеформаций превысила уровень $3 \cdot 10^{-3}$, что соответствует напряжениям, превышающим предел прочности кристалла SmS [11], и образцы начинают разрушаться. При этом визуально наблюдалось появление на образцах глубоких трещин, каверн, сколов, но тем не менее сохранялась их общая целостность.

В пределах 8-го и 9-го циклов образец продолжал разрушаться, и этот процесс сопровождался дальнейшим уменьшением количества металлической фазы, величины ОКР и микродеформаций. Следует отметить, что с увеличением числа циклов нагружений накапливается и число трещин в образце. На рис. 2 представлена фотография одного из испытуемых образцов после 9-го цикла нагружения. На фотографии можно видеть, как одна из трещин прошла поперек образца, однако не разрушив его полностью. После 10-го цикла образцы

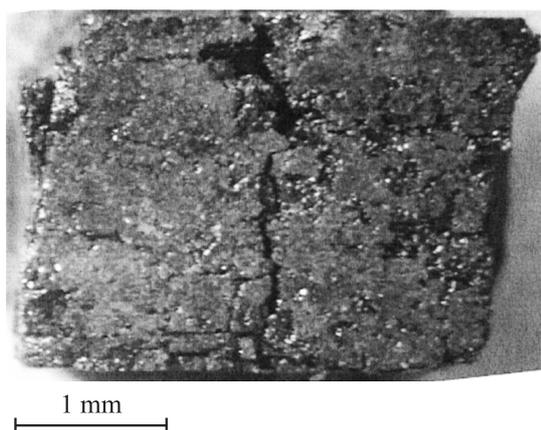


Рис. 2. Испытуемый образец SmS после девятого цикла нагружения гидростатическим давлением $P = 0.71$ GPa.

рассыпались в камере высокого давления на мельчайшие частицы.

Следует отметить, что величины ОКР с 4-го по 9-й цикл нагружения оставались в пределах, характеризующих поликристаллическое полупроводниковое состояние SmS — 95–38 nm [5,9]. Получить металлическую фазу SmS, устойчивую при атмосферном давлении, т.е. достичь величин ОКР ≤ 25 nm [6], характеризующих такое состояние SmS, в эксперименте не удалось.

В заключение хотелось бы обратить внимание на следующее обстоятельство. В работах [5,7] было установлено однозначное соответствие величины ОКР рентгеновских лучей в монокристаллах полупроводникового SmS и концентрации примесных атомов Sm, являющихся донорами электронов проводимости: чем меньше величина ОКР, тем выше концентрация доноров и, значит, выше концентрация свободных носителей заряда. В работе [1] изучались монокристаллические образцы с высокой электропроводностью и, следовательно, с большим количеством дефектов. По-видимому, они имели размеры ОКР существенно ниже, чем в нашем случае. Из рис. 1, *b* следует, что чем меньше исходная величина ОКР, тем меньшее количество циклов нагружения может выдержать образец. Таким образом, образцы, исследованные в ранних работах, должны выдерживать гораздо меньшее количество циклов нагружения (вплоть до одного).

Авторы выражают благодарность А.В. Голубкову за предоставление монокристаллов SmS и Б.И. Смирнову за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

Список литературы

- [1] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 20, 1430 (1970).
- [2] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. *УФН* **124**, 2, 241 (1978).
- [3] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, Л.Н. Васильев, Ю.Н. Харченко, И.А. Смирнов. *ФТТ* **27**, 1, 77 (1985).

- [4] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скачков. Рентгенографический и электронографический анализ. *Металлургия*, М. (1970). 368 с.
- [5] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. *ФТТ* **48**, 10, 1777 (2006).
- [6] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. *ФТТ* **47**, 4, 598 (2005).
- [7] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. *ФТТ* **50**, 7, 1158 (2008).
- [8] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, С.Н. Петров. *ЖТФ* **81**, 9, 144 (2011).
- [9] В.В. Каминский, А.В. Голубков, В.А. Дидик, М.В. Романова, Е.А. Скорятина, В.П. Усачева, Б.Н. Шалаев, Н.В. Шаренкова. *ФТТ* **51**, 10, 1900 (2009).
- [10] Б.И. Смирнов, Г. Кестнер, А.В. Рябов, И.А. Смирнов. *ФТТ* **25**, 2, 541 (1983).
- [11] В.В. Каминский, А.В. Голубков. *ФТТ* **21**, 9, 2805 (1979).