

Исследование длинноволновых инфракрасных спектров отражения моно- и поликристаллов SmS в области гомогенности

© Ю.В. Улашкевич^{1,2}, В.В. Каминский^{2,¶}, М.В. Романова², Н.В. Шаренкова²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

(Получена 23 мая 2017 г. Принята к печати 31 мая 2017 г.)

Зарегистрированы и проанализированы спектры отражения в дальней и средней инфракрасных областях образцов Sm_{1+x}S ($x = 0-0.17$), а также их электрические и структурные параметры при температуре $T = 300$ К. Показано, что степень ионности связи в SmS уменьшается по мере уменьшения величины области когерентного рассеяния рентгеновского излучения, увеличения концентрации донорных примесей и, как следствие, концентрации электронов проводимости. В моно- и поликристаллах SmS стехиометрического состава электропроводность может с точностью 10% определяться из инфракрасных спектров отражения. При отклонении от стехиометрии повышенная дефектность образцов не дает возможности определять электропроводность.

DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45441.8656

1. Введение

Халькогениды самария используются в тензодатчиках, являются перспективными материалами для термогенераторов и газоанализаторов [1–3]. Поэтому электрические, тепловые и магнитные свойства данных соединений интенсивно исследуются в течение полувека. Результаты этих исследований наиболее подробно изложены в монографии [4]. При исследованиях термовольтаического эффекта в гетероструктурах необходимо получить данные об электрических параметрах образца в приповерхностном слое [5]. Поэтому оптические методы, в которых рассматриваются частотные зависимости поглощения и отражения полупроводников, являются хорошим альтернативным решением для вычисления электрофизических параметров этих материалов [6]. Однако в [4] было отмечено, что исследований оптических свойств SmS имеется очень мало. По-видимому, ранее это было связано со сложностью изготовления совершенных моно- и поликристаллов халькогенидов самария. Лишь по мере разработки технологии изготовления таких материалов, в частности SmS, стали возможны их оптические исследования в инфракрасной (ИК) области, требующие наиболее совершенных кристаллов. Так, подробное исследование спектров отражения монокристалла сульфида самария в длинноволновом ИК диапазоне (FIR) [7] позволило на основании модели Друде–Лоренца, учитывающей вклад колебаний фононов и плазмы свободных электронов, вычислить ряд электрофизических параметров этого кристалла и показать их хорошую корреляцию с величинами, полученными из электрических измерений. Аналогичные закономерности были получены при рассмотрении длинноволнового ИК спектра отражения поликристаллического образца SmS стехиометрического состава [5]. Особенности спектров отражения в средней ИК области (MIR) для поликри-

сталлических образцов моносulfида самария с составами, находящимися в области его гомогенности, были исследованы в работе [8]. На основании этих исследований были выявлены смещение и мультиплетное расщепление уровня 7F_2 и определены их количественные значения.

В плане продолжения исследований, начатых в [5], в настоящей работе проведено исследование спектров отражения поликристаллов моносulfида самария с составами, находящимися в области его гомогенности, сравнение их со спектрами монокристаллов и нахождение корреляционных зависимостей между оптическими и электрическими параметрами образцов. С прикладной точки зрения это важно для оценки электрических параметров различных областей гетероструктур на основе SmS, применяемых для исследования термовольтаического эффекта.

2. Образцы и методика эксперимента

Для проведения спектральных измерений были использованы поликристаллические образцы моносulfида самария с составами, находящимися в области его гомогенности: Sm_{1+x}S ($x = 0-0.17$). Синтез образцов описан в работе [9]. В основном образцы имели размеры $3 \times 5 \times 20$ мм, а в тех случаях, когда размеры были нестандартными, использовались диафрагмы подходящей формы. Одновременно для сравнения были исследованы два монокристалла SmS.

Регистрация спектров отражения $R(\nu)$ проводилась при комнатной температуре на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113v фирмы Bruker в диапазоне частот $\nu = 20-4000$ см^{-1} с разрешением 2 см^{-1} . Использовались майларовые светоделители различной толщины, а также светоделитель KBr. В качестве источников излучения для диапазонов FIR и MIR применялись дейтериевая

Таблица 1. Структурные и электрические характеристики образцов

Номер образца	x	a , Å	ОКР, Å	N_i , 10^{20} см^{-3}	σ_{el} , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	σ_{opt} , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	n , 10^{18} см^{-3}	m_c^*	e_s^*
1	0.00*	5.968	2500	1.78	37	36.4	5.2	0.16	0.85
2	0.00*	—	—	—	—	17.3	—	—	0.92
3	0	5.9675	550	11.80	19.6	18.2	6.04	0.91	0.62
4	0.02	5.9687	750	8.04	44.6	11.2	34	11.31	0.21
5	0.02	—	750	—	105	8.1	—	—	0.36
6	0.04	5.9698	700	8.56	17.8	11.2	21.5	5.83	0.33
7	0.04	—	—	—	104	—	34	—	—
8	0.05	—	—	—	222	14.0	40	14.57	0.08
9	0.05	—	—	—	52.6	41.2	21.7	1.88	0.37
10	0.06	5.9725	570	11.2	12.4	7.8	—	—	0.19
11	0.06	—	—	—	13	12.7	—	—	0.74
12	0.07	5.9665	600	10.7	33.9	—	46	—	—
13	0.08	5.9650	550	11.80	84.7	15.0	16.2	3.44	0.36
14	0.08	—	—	—	119	—	34	—	—
15	0.1	—	—	—	—	5.3	—	—	0.15
16	0.1	—	—	—	95.2	19.0	—	—	0.50
17	0.15	—	—	—	68.5	33.5	—	—	—
18	0.16	—	—	—	267	9.1	35.8	13.7	—
19	0.17	5.9660	500	13.19	16.3	15.4	34	12.6	—
20	0.17	—	—	—	435	69.8	—	—	—

Примечание. * — монокристаллический образец.

лампа и глобар соответственно. Спектры измерялись с помощью приставки зеркального отражения фирмы Bruker, угол падения луча на образец не превышал 8° . Для каждого образца проводилось несколько измерений, спектры усреднялись и „сшивались“ на стыке диапазонов FIR и MIR. Непосредственно перед спектральными измерениями образец подвергался химическому травлению, поскольку механическая полировка переводит полупроводниковый SmS в металлическое состояние.

Измерения удельной электропроводности σ_{el} кристаллов были проведены стандартным четырехзондовым методом при постоянном токе. Концентрация электронов n измерена с помощью эффекта Холла. Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов был проведен дифрактометрическим методом (θ – 2θ -сканирование) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в K_α -излучении медного анода. Величина области когерентного рассеяния рентгеновского излучения ОКР определялась методом аппроксимации из величин истинного уширения дифрактометрических отражений 200 и 111 по формуле Селякова–Шеррера [10,11]. Параметр кристаллической решетки a получен усреднением вычисленных значений в интервале углов 2θ от 90° до 160° . Все структурные характеристики исследованных образцов и измеренные их электрические параметры приведены в табл. 1.

3. Результаты исследования

Некоторые из зарегистрированных спектров отражения для монокристаллов SmS и поликристаллов различного стехиометрического состава в наиболее информативном диапазоне 20 – 700 см^{-1} представлены на

рис. 1. Можно видеть, что спектры на этом рисунке имеют однотипный характер: в низкочастотной области кривая отражения круто устремляется вверх, стремясь к полному отражению при $\nu \rightarrow 0$, в высокочастотной области отражение монотонно уменьшается. На крае измеренного диапазона, 4000 см^{-1} , отражение не превышает нескольких процентов. При волновом числе $\nu \approx 185 \text{ см}^{-1}$ наблюдается пик отражения, обусловленный колебаниями кристаллической решетки.

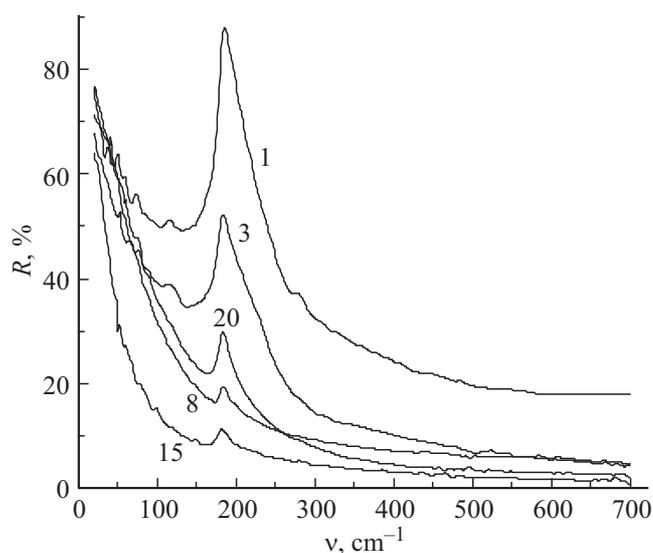


Рис. 1. Спектры отражения образцов Sm_{1+x}S : монокристаллического образца 1 и поликристаллов 3, 8, 15, 20 (номера образцов соответствуют табл. 1).

Для образцов 7, 12 и 14 зарегистрированные спектры имеют схожие особенности (см. рис. 2) и вместе с тем кардинально отличаются от спектров на рис. 1. В [12] было отмечено, что при количестве Sm < 50 ат% получаемый при синтезе материал всегда имеет две фазы, одна из которых представляет собой состав Sm₃S₄. Более того, некоторая незначительная часть второй фазы может существовать и в области гомогенности. Для выяснения возможности искажения спектров Sm_{1+x}S за счет второй фазы в настоящей работе был зарегистрирован спектр отражения монокристалла Sm₃S₄. Он также представлен на рис. 2, из которого видно, что спектры указанных выше образцов имеют некоторые характерные для Sm₃S₄ особенности. Вместе с тем наблюдаются полосы, не свойственные этому соединению. Поэтому для ряда образцов был проведен рентгеноструктурный анализ их поверхности. Для образца 12 он показал, что поверхность лишь на 28% состоит из фазы SmS, остальная часть содержит оксисульфид самария, Sm₂O₂S. Это же соединение было обнаружено на поверхности образца 10 в количестве ~ 18%. В остальных образцах примеси имеют лишь следовой характер на фоне основной фазы SmS. Их спектры и представлены на рис. 1. Таким образом, хотя для образцов 7, 12 и 14 электрические параметры не выделяются на фоне остальных образцов (см. табл. 1), их спектры отражения искажены за счет наличия посторонних фаз. Такие образцы были исключены из дальнейших обсуждений и в статье рассматриваются только кристаллы со спектрами типа представленных на рис. 1.

При нормальном падении излучения на образец коэффициент отражения R может быть выражен формулой [6]

$$R(\nu) = \frac{1 + \sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2} - \sqrt{2[\varepsilon_1(\nu) + \sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2}]}}{1 + \sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2} + \sqrt{2[\varepsilon_1(\nu) + \sqrt{\varepsilon_1(\nu)^2 + \varepsilon_2(\nu)^2}]}} \quad (1)$$

где $\varepsilon_1(\nu)$ и $\varepsilon_2(\nu)$ — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\nu)$ соответственно. В свою очередь, как было показано ранее [5,7], поведение спектра отражения монокристаллов и поликристаллов SmS стехиометрического состава хорошо описывается моделью Друде–Лоренца:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) = \frac{\nu_p^2 \varepsilon_\infty}{-\nu^2 + i\nu\gamma_p} + \frac{S_{ph}}{\nu_t^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{ph}} + \varepsilon_\infty \quad (2)$$

В этой формуле первый терм отражает вклад колебаний плазмы свободных электронов (ν_p — плазменная частота, $\omega_p = 2\pi c\nu_p$, γ_p — демпфирование плазмы). Второй терм описывает вклад поперечных решеточных колебаний с помощью классического демпфированного осциллятора (ν_t — частота колебаний, S_{ph} — сила осциллятора, γ_{ph} — его демпфирование). Величина ε_∞ характеризует постоянный вклад всех остальных высокочастотных процессов. Учитывая однотипный характер спектров моно- и поликристаллов различного состава, спектры последних также можно описать с помощью

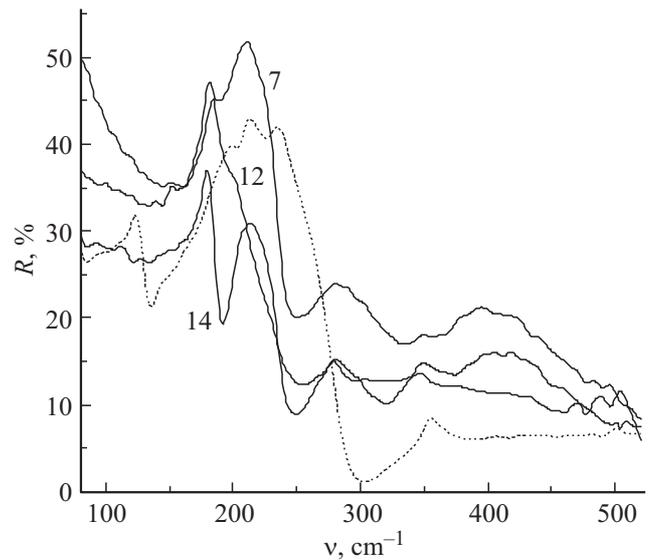


Рис. 2. Спектры отражения образцов 7, 12 и 14 (сплошные линии) и монокристалла Sm₃S₄ (пунктирная линия).

этой модели. Вычисленное в результате проведения такой аппроксимации среднее значение частоты поперечных решеточных колебаний равно $(182.2 \pm 0.1) \text{ см}^{-1}$. Остальные параметры уравнения (2) характеризуют индивидуальные особенности исследованных образцов и приведены в табл. 2.

Частотная зависимость удельной электропроводности образца может быть записана с помощью общего выражения:

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega), \quad (3)$$

где ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость. На основании (3) из спектральных данных можно вычис-

Таблица 2. Спектральные параметры образцов

Номер образца	x	ε_∞	$S_{ph}, \text{ см}^{-2}$	$\gamma_{ph}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_p, \text{ см}^{-1}$	$\gamma_p, \text{ см}^{-1}$
1	0.00*	6.55	204000	7.6	666	1332
2	0.00*	2.95	80400	26.2	908	2350
3	0.00	3.5	44931	25.4	412	542
4	0.02	2.48	3283	12.4	330	401
5	0.02	1.91	7560	35.1	250	246
6	0.04	2.99	10270	30.7	333	492
8	0.05	3.52	684	6.8	264	293
9	0.05	5.13	27400	9.3	449	418
10	0.06	2.33	2745	44	136	93
11	0.06	3.11	55000	34.3	516	1088
13	0.08	1.3	5500	6.4	570	471
15	0.10	2.08	1471	15.1	319	666
16	0.10	3.32	27200	20	488	695
17	0.15	3.81	12900	16	280	150
18	0.16	2.71	614	6.7	293	425
19	0.17	2.87	3605	11.5	290	262
20	0.17	6.96	12900	5.7	497	410

Примечание. * — монокристаллический образец.

лить статическую электропроводность как предел этого выражения при $\omega \rightarrow 0$. При условии справедливости модели Друде–Лоренца это дает выражение

$$\sigma_{\text{opt}} = \varepsilon_{\infty} \nu_p^2 / 60 \gamma_p, \quad (4)$$

где ε_{∞} , ν_p и γ_p — параметры аппроксимации спектров, приведенные в табл. 2. Вычисленные согласно этому уравнению значения удельной электрической проводимости σ_{opt} образцов приведены в табл. 1. Можно видеть, что для монокристалла и поликристалла SmS стехиометрического состава в соответствии с [5,7] σ_{opt} хорошо совпадают с величинами σ_{el} , полученными из электрических измерений. Для остальных образцов $\sigma_{\text{opt}} < \sigma_{\text{el}}$, несмотря на то что спектры хорошо описываются моделью Друде–Лоренца. Такие различия давно наблюдались при сравнении статической проводимости полупроводников, вычисляемой из оптических и электрических измерений, причем отклонения наблюдались как в меньшую, так и в большую стороны [12]. Устранить эти различия неоднократно пытались с помощью разнообразных методов. Суть этих попыток можно свести к двум основным подходам. Первый состоит в различных способах учета ошибки определения ν_p , возникающей при ограничениях, сделанных при выводе формулы (2). Однако во всех рассмотренных случаях величина устраняемой ошибки не превышала 50% [13], в то время как различие σ_{opt} и σ_{el} в нашем случае достигает десятикратной величины и более. Второй способ объяснения различия заключается в предположении существования приповерхностного слоя носителей заряда, влияющего на формирование отраженного сигнала, но не дающего заметного вклада в объемную электропроводность образца. На основании такого предположения в [14] была предложена поправка в формулу (1), сделанная при условии, что толщина приповерхностного слоя не превышает дебаевскую длину экранирования. Однако эта величина в случае SmS слишком мала (22 Å [7]) по сравнению с глубиной проникновения ИК излучения в образец ($\lambda/2 \approx 25$ мкм), что говорит о неприемлемости такого объяснения. Если допустить существование приповерхностного слоя, то для значительного влияния на спектр отраженного сигнала его толщина должна быть сравнима с глубиной проникновения ИК излучения в образец. Однако в этом случае формула для расчета, предложенная в [14], требует уточнения.

Подтверждение существования приповерхностного слоя с концентрацией свободных электронов, отличной от этой величины в объеме, можно найти также при рассмотрении их эффективных масс m_c^* . Оценку этих величин можно сделать с помощью известной формулы для плазменной частоты:

$$m_c^* = \frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}. \quad (5)$$

Вычисленные в соответствии с (5) значения m_c^* представлены в табл. 1. Можно видеть, что для моно-

и поликристалла SmS стехиометрического состава эти величины меньше единицы и имеют разумные значения. Для поликристаллов других составов величины m_c^* значительно превышают единицу и имеют маловероятные значения. Поскольку плазменные частоты ω_p определяются экспериментально, то уменьшение m_c^* возможно только за счет уменьшения величины n . Следовательно, в поликристаллах Sm_{1+x}S ($x = 0-0.17$) концентрации электронов n в приповерхностном слое действительно отличаются в меньшую сторону от этих же величин в объеме. Тем самым становятся понятными и меньшие значения оптических электропроводностей. Таким образом, на основании измерения спектров отражения поликристаллических образцов можно сделать вывод о существовании на их поверхности особого слоя, электрические характеристики которого значительно отличаются от характеристик в объеме.

Ранее в [15] было показано, что часть донорных уровней в SmS заблокированы из-за образования оксисульфида самария, Sm₂O₂S. При этом большая часть оксисульфида образуется в приповерхностных областях образца. Однако в настоящей работе такие образцы имели другие спектры отражения (см. рис. 1 и 2) и были заранее исключены из рассмотрения. Поэтому при рассмотрении образцов, спектры которых представлены на рис. 1, речь идет о приповерхностном слое образцов с составом Sm_{1+x}S.

Еще одной интересной особенностью поликристаллов SmS является значительное уменьшение в них силы осциллятора фононных колебаний S_{ph} (см. табл. 2). Для понимания природы этого явления на основании параметров аппроксимации спектров был рассчитан микроскопический эффективный заряд иона e_s^* (табл. 1), определяющий ионность химической связи (формула Сигети [16]), который в наших обозначениях запишется в виде

$$e_s^* = \frac{1}{e} (\pi S_{\text{ph}})^{1/2} \left(\frac{M}{N} \right)^{1/2} \frac{3c}{\varepsilon_{\infty} + 2}, \quad (6)$$

где e — заряд электрона, c — скорость света, $M = M_{\text{Sm}} M_{\text{S}} / (M_{\text{Sm}} + M_{\text{S}})$ — приведенная масса ионов, N — число пар ионов в единице объема.

Для монокристаллов величины эффективного заряда имеют наибольшие значения, близки к единице и хорошо совпадают с аналогичными величинами, вычисленными для монохалькогенидов европия [17]. Для поликристаллических образцов эти величины имеют меньшие значения, зависящие от концентрации электронов (рис. 3). Эту зависимость можно описать следующим соотношением:

$$e_s^* = 0.66 - 0.015n, \quad (7)$$

где n — концентрация электронов в единицах 10^{18} см^{-3} .

Наблюдаемое уменьшение ионности связи в поликристаллах Sm_{1+x}S на самом деле является мнимым и объясняется увеличением экранирования кулоновского взаимодействия между ионами при увеличении концентрации электронов проводимости. В [18] было показано,

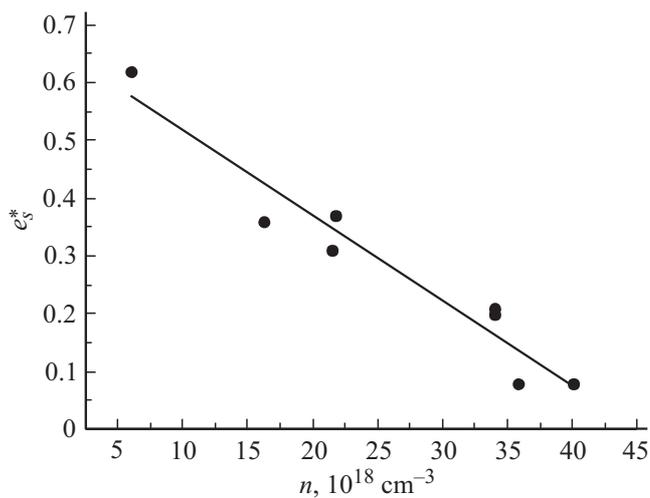


Рис. 3. Зависимость заряда Сигети от концентрации электронов в исследованных образцах.

что величина ОКР определяет степень дефектности поликристаллов Sm_{1+x}S и, следовательно, концентрацию донорных уровней N_i , поскольку между этими величинами существует однозначная связь. Из табл. 1 видно, что особенно существенное уменьшение величины ОКР происходит при переходе от моно- к поликристаллам. Это приводит к возрастанию концентрации ионов самария, находящихся вне регулярных узлов кристаллической решетки SmS . По мере увеличения x концентрация донорных уровней N_i и соответственно концентрация электронов возрастают еще больше, что и приводит к увеличению экранирования.

4. Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

– В моно- и поликристаллических образцах SmS стехиометрического состава удельную электропроводность можно определять с точностью $\sim 10\%$ из измерений спектров отражения.

– Для поликристаллов Sm_{1+x}S ($0 < x \leq 0.17$) наблюдаются значительные отклонения электропроводности, определенной оптическим методом, в меньшую сторону по сравнению с определенной электрическим методом. Это происходит вследствие наличия приповерхностного слоя образца с меньшей электропроводностью по сравнению с остальным объемом.

– Концентрация электронов проводимости в поликристаллических образцах Sm_{1+x}S увеличивается по мере уменьшения величины ОКР и увеличения концентрации донорных примесей. Для оценки такого увеличения может служить величина микроскопического эффективного заряда, определяющая степень ионности связи $\text{Sm}-\text{S}$ и вычисляемая из спектров отражения.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, А.А. Молодых, С.М. Соловьев, А.А. Виноградов, Н.М. Володин. Патент РФ на изобретение № 2564698. Приоритет от 28.02.2014.
- [2] В.М. Егоров, В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьев, А.В. Голубков. Письма ЖТФ, **41**, 50 (2015).
- [3] С.А. Казаков, В.В. Каминский, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова. Научное приборостроение, **25**, 116 (2015).
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Ложнов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов* (Л., Наука, 1973).
- [5] Ю.В. Улашкевич, В.В. Каминский, М.М. Казанин. ФТТ, **54**, 2066 (2012).
- [6] Г.П. Скорняков, В.Л. Константинов. В сб.: *Физика и химия РЗ-полупроводников* (Свердловск, 1977) с. 20.
- [7] V. Zelezny, J. Petzelt, V.V. Kaminski, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. Solid State Commun., **72**, 43 (1089).
- [8] Ю.В. Улашкевич, В.В. Каминский, А.В. Голубков. ФТП, **43**, 323 (2009).
- [9] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. Неорг. матер., **2**, 77 (1966).
- [10] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ, **4**, 598 (2005).
- [11] В.М. Сергеева и др. Неорг. матер., **8**, 2114 (1972).
- [12] G. Navasques, F. Flores. Solid State Commun., **9**, 1261 (1971).
- [13] В.Д. Кулаковский, В.Д. Егоров. ФТТ, **15**, 2053 (1973).
- [14] F. Flores, F. Garsia-Voliner, G. Navasques. Surf. Sci., **24**, 61 (1971).
- [15] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. ФТТ, **10**, 1777 (2006).
- [16] B. Szigeti. Trans. Farad. Soc., **45**, 155 (1949).
- [17] J.D. Axe. J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1403 (1969).
- [18] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ, **50**, 1158 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of long-wavelength infrared reflection spectra of SmS mono- and polycrystals in the region of homogeneity

Y.V. Ulashkevich¹, V.V. Kaminskiy², M.V. Romanova², N.V. Sharenkova²

¹ State Institute of Technology, 190013 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The reflection spectra of Sm_{1+x}S samples ($x = 0-0.17$) in the far and middle IR regions and their electrical and structural parameters at the temperature of $T = 300 \text{ K}$ were recorded and analyzed. It is shown, that the degree of ionicity of the bond in SmS decreases with decreasing of the size of X-ray coherent scattering region, increasing of the concentration of donor impurities, and as a results, with increasing of the concentration of conduction electrons. In mono- and polycrystals of SmS of stoichiometric composition, the electrical conductivity can be determined from the IR reflection spectra with the accuracy of 10%. In the case of deviation from stoichiometry, increased defect concentration in the samples does not allow to determine the electrical conductivity.