

02

Эллипсометрическое исследование оптических свойств соединений Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3

© Ю.В. Князев, Ю.И. Кузьмин

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, Уральского отделения РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

e-mail: knyazev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

Выполнены эллипсометрические исследования оптических свойств интерметаллических соединений Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3 в интервале длин волн $0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$. На основе сравнительного анализа экспериментальных и теоретических частотных зависимостей оптической проводимости анализируется природа межзонного поглощения света. Полученные данные подтверждают существование в электронных спектрах данных материалов энергетических щелей на уровне Ферми, предсказываемых ранее зонными расчетами.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46550.136-18

Введение

Изоструктурные бинарные соединения семейства Ru_2M_3 (где М — элементы 4-й группы: Si, Ge или Sn) могут быть потенциально использованы в качестве функциональных материалов для создания термо- и оптоэлектронных устройств [1–3]. Физические основы для разработки таких приложений определяются особенностями их электронных и тепловых свойств, которые, в свою очередь, во многом характерны для полупроводников или полуметаллов. При комнатной температуре указанные интерметаллиды обладают орторомбической кристаллической структурой TiSi_2 так называемого дефектного типа (пространственная группа $Pbsn$) с 40 атомами в элементарной ячейке. При более высоких температурах данная фаза трансформируется в тетрагональную структуру (пространственная группа $P42c$) с 20 атомами в элементарной ячейке. Температурные зависимости транспортных и магнитных свойств этих соединений носят ярко выраженный полупроводниковый характер [4–8], а расчеты электронной структуры, выполненные рядом авторов [3, 9–12], показывают наличие энергетических щелей, ширина которых составляет десятки доли электронвольта. Формирование таких щелей на уровне Ферми E_F в зонных спектрах соединений семейства Ru_2M_3 связывается с особенностями гибридизации узких d -зон рутения с широкими s – p -зонами второго компонента, а разброс в оценках их ширины находится в пределах $0.3\text{--}1\ \text{eV}$. Наиболее исследованным интерметаллидом данного типа (вследствие повышенного интереса к устройствам кремниевой электроники) является Ru_2Si_3 , для которого теоретические расчеты электронной структуры использовались для интерпретации транспортных и оптических свойств. В частности, аномалия зонного спектра, связанная с энергетической щелью на E_F , величина которой близка к $0.5\ \text{eV}$, определяет поведение диэлектрических функций, электросопротивления и магнитной восприимчивости. В то же время в упомянутых выше экспериментальных

исследованиях отмечается, что на электронные параметры соединений Ru_2M_3 существенно влияют методы синтеза образцов, степень дефектности, нестехиометричность, а также наличие примесей.

По сравнению с полупроводниковым силицидом Ru_2Si_3 физические свойства изоструктурных аналогов Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3 изучены недостаточно и ограничены лишь несколькими исследованиями. В частности, в работах [9, 13–15] представлены теоретические расчеты их электронной структуры, а работы [7, 8, 16] посвящены исследованию роли примеси и дефектов структуры на транспортные и термоэлектрические характеристики. В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения оптических свойств соединений Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3 в широком интервале длин волн, включающем УФ, видимый и ИК диапазоны. Основные особенности спектров оптической проводимости интерпретируются с учетом ранее вычисленных плотностей электронных состояний.

Эксперимент

Поликристаллические образцы исследуемых интерметаллидов были получены методом индукционной плавки в атмосфере чистого аргона по технологии, описанной в работе [4]. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили однофазность тетрагональной структуры с параметрами кристаллических решеток, близких к опубликованным в работах [9] (Ru_2Ge_3) и [8] (Ru_2Sn_3). Спектральные характеристики соединений исследованы при комнатной температуре в области длин волн $\lambda = 0.22\text{--}15\ \mu\text{m}$ ($E = 0.083\text{--}5.64\ \text{eV}$). Эллипсометрическим методом Битти [17], основанным на определении отношения амплитуд и разности фаз отраженных световых волн s - и p -поляризации, были измерены оптические постоянные соединений — показатели преломления $n(\lambda)$ и коэффициенты поглощения $k(\lambda)$. Эксперименты выполнены при одно- и двукратном отражении света от образцов в интервале углов падения $70\text{--}80^\circ$

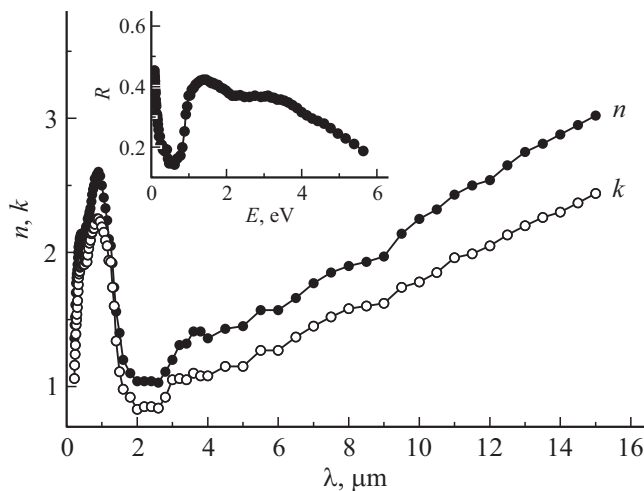


Рис. 1. Дисперсия оптических постоянных и отражательной способности соединения Ru_2Ge_3 .

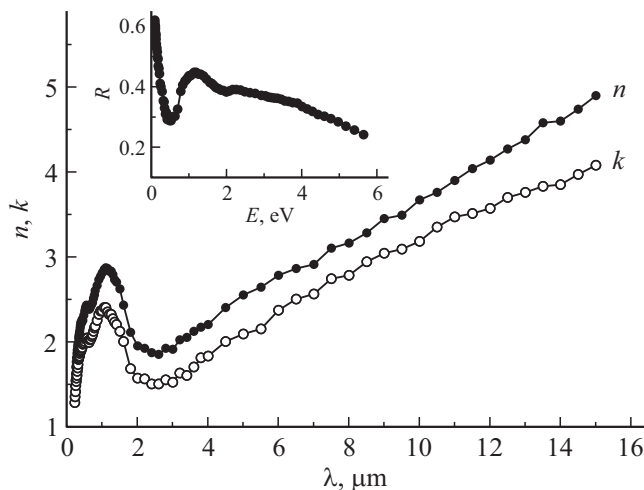


Рис. 2. Дисперсия оптических постоянных и отражательной способности соединения Ru_2Sn_3 .

на установках, сконструированных на базе призмных спектрометров Spectromom-204 (УФ и видимая области спектра) и ИКС-12 (ИК диапазон). Зеркальные поверхности, характеризующиеся 14-м классом чистоты, были приготовлены механическим полированием на алмазных пастах различной зернистости.

Зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$, которые позволяют рассчитать целый ряд частотно зависимых функций, характеризующих оптический отклик отражающей среды, представлены на рис. 1 и 2. Дисперсия данных параметров в коротковолновом интервале при $\lambda < 2 \mu\text{m}$ показывает наличие выразительных структур с максимумами вблизи $1 \mu\text{m}$, связанных с межзонным поглощением света. При этом монотонное возрастание n и k при более высоких длинах волн указывает на проявление внутризонного механизма взаимодействия электронов проводимости с электромагнитными волнами. Отметим, что во всем спектральном диапазоне для обоих соединений

выполняется соотношение $n > k$, типичное, как правило, для материалов с неметаллическим типом проводимости. При такой взаимозависимости данных параметров действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ является положительной величиной, что также характерно для диэлектрических и полупроводниковых материалов. На вставках рис. 1 и 2 приведены энергетические зависимости отражательной способности

$$R = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2],$$

рассчитанные по значениям оптических постоянных. Обращает внимание сходство поведения данной характеристики в обоих соединениях: с уменьшением энергии квантов наблюдается рост отражательной способности, а при $E > 0.6 \text{ eV}$, где поглощение света связано с межзонными переходами, контуры кривых $R(E)$ характеризуются резкими немонотонностями. При этом в длинноволновом диапазоне (ИК интервал спектра) максимальная величина отражающей способности составляет ~ 0.6 , что значительно ниже, чем в металлических материалах, где значение R близко к единице.

Результаты и обсуждение

Измеренные значения $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ были использованы для построения дисперсии оптической проводимости $\sigma(\omega) = nk\omega/2\pi$ (ω — частота света) — наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость оптического отклика отражающей среды. Экспериментальные спектры $\sigma(\omega)$ для исследуемых соединений представлены точками на рис. 3 и 4. Форма данных кривых свидетельствует о том, что при энергиях квантов, превышающих пороговые значения, наблюдается резкий рост оптической проводимости, а доминирующим механизмом возбуждения электронов светом является межзонное поглощение. Аппроксимация низкоэнергетического склона $\sigma(\omega)$ на ось абсцисс (пунктир) показывает, что величины таких пороговых энергий для электронных переходов близки к значениям 0.8 eV (Ru_2Ge_3) и 0.5 eV (Ru_2Sn_3). Выше этих энергий расположены широкие, близкие по форме абсорбционные полосы, структура которых определяется строением электронных спектров данных соединений. Природа образования данных полос может быть качественно объяснена на основе зонных расчетов, выполненных в работе [15]. Результаты данных вычислений, которые в целом показали большое сходство, определили основные особенности электронной структуры и плотности состояний $N(E)$ исследуемых интерметаллидов. Главная из предсказываемых особенностей — энергетическая щель на уровне Ферми, существование которой объясняет полупроводниковые свойства материалов. Также установлено, что при энергиях $\sim -5 \text{ eV} < E_F < 5 \text{ eV}$ в электронных состояниях Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3 доминируют $4d$ -зоны Ru, образующие

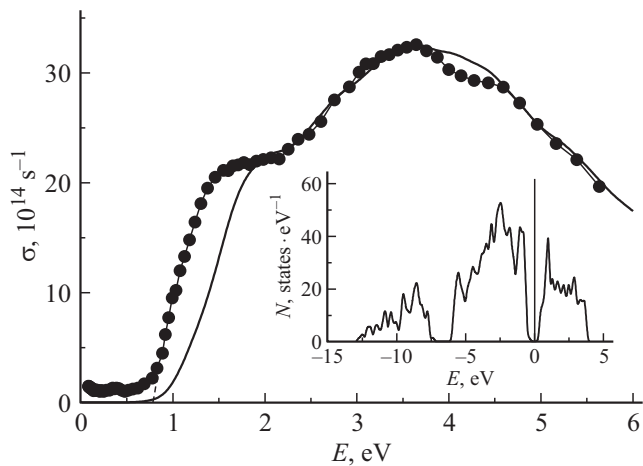


Рис. 3. Энергетическая зависимость экспериментальной (●) и рассчитанной (—) оптической проводимости соединения Ru_2Ge_3 . На вставке — плотность электронных состояний по данным [15].

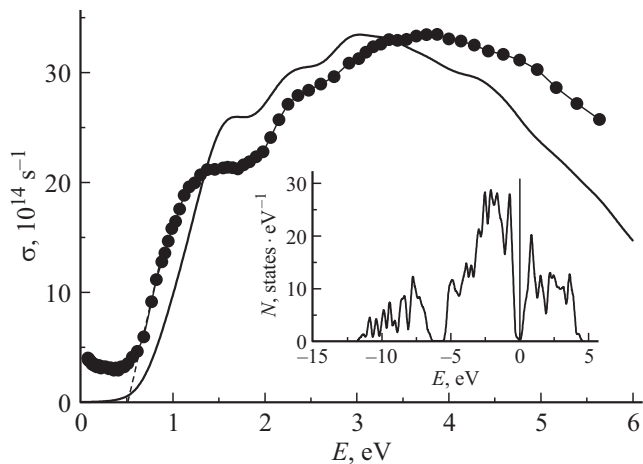


Рис. 4. Энергетическая зависимость экспериментальной (●) и рассчитанной (—) оптической проводимости соединения Ru_2Sn_3 . На вставке — плотность электронных состояний по данным [15].

многопиковые структуры по обе стороны от уровня Ферми. Парциальные вклады этих состояний в указанном интервале энергий по интенсивности на порядок превышают вклады, формируемые гибридизированными $3s-3p$ -зонами Ge или Sn. Энергетические зависимости полных плотностей состояний для исследуемых соединений по данным работы [15] показаны на вставках рис. 3 и 4.

На данных рисунках также представлены теоретические кривые межзонных оптических проводимостей, рассчитанных из спектров $N(E)$ [15]. Расчет, выполненный по методу [18] на основе свертки плотностей состояний ниже и выше уровня Ферми, позволяет качественно оценить суммарный вклад всех типов межзонных переходов в оптическую проводимость при условии их равной вероятности. При сопоставлении экспериментальных и теоретических зависимостей $\sigma(\omega)$ обращает внимание

как соответствие общей куполообразной формы кривых, так и ряда отдельных структур. Особо отметим наличие в профилях представленных спектров „плеча“ на низкоэнергетическом склоне полосы поглощения и резкое уменьшение межзонного вклада при энергиях ниже ~ 1.5 eV. При этом на экспериментальной зависимости $\sigma(\omega)$ указанный низкоэнергетический спад наблюдается при меньших энергиях, чем предсказывается в расчетах. В целом, несмотря на некоторые различия, проявляющиеся в локализации некоторых особенностей, зонные расчеты [15], на базе которых проведено сравнение, адекватно отражают наблюдаемую картину межзонного оптического поглощения. При этом положение главных пиков в рассчитанных $N(E)$ позволяет объяснить природу основных структур экспериментальных зависимостей $\sigma(\omega)$. В частности, крутой низкоэнергетический подъем с образованием „плечей“ можно идентифицировать с электронными переходами между d -зонами Ru, локализованными по краям энергетических щелей ниже и выше E_F . В целом, в обоих соединениях протяженные полосы поглощения с максимумами вблизи 4 eV формируются за счет переходов из широких многопиковых d -зон в валентной зоне ($\sim 0.5-6$ eV) в пустые d -состояния выше уровня Ферми.

Обращает внимание, что в рассчитанных спектрах оптической проводимости в области низких энергий $E < 0.6$ eV в Ru_2Ge_3 и $E < 0.3$ eV в Ru_2Sn_3 предсказывается полное отсутствие межзонного вклада, что является следствием существования энергетических щелей в электронных структурах исследуемых соединений. Вместе с тем на экспериментальных зависимостях $\sigma(\omega)$, представленных на рисунках, в этом энергетическом интервале наблюдается слабый, но довольно заметный уровень поглощения. Частотная дисперсия этого вклада не соответствует друдевской зависимости $\sigma \sim \omega^2$, характерной для материалов с металлическим типом проводимости и описывающей механизм внутризонного ускорения электронов полем световой волны. Наблюдение слабого поглощения в области малых энергий, вероятно, связано с наличием примесей, структурных дефектов, а также отклонением от стехиометричности. Влияние этих факторов способствует появлению некоторого количества свободных электронов, возбуждение которых электромагнитным полем приводит к появлению в оптической проводимости слабого низкоэнергетического вклада. Следует отметить, что в Ru_2Sn_3 величина этого вклада несколько выше, чем в Ru_2Ge_3 , и с уменьшением энергии проявляет тенденцию к росту. По-видимому, причина указанных различий заключается в особенностях взаимного положения энергетической щели и E_F в каждом из таких соединений. Если, как показывают расчеты [8,13,15], в зонном спектре Ru_2Ge_3 уровень Ферми локализован на дне щели, то в Ru_2Sn_3 структура спектра такова, что E_F расположен на ее краю. Это обстоятельство неизбежно приводит к появлению в низкочастотной оптической проводимости Ru_2Sn_3 вклада от внутризонного поглощения за счет взаимодействия электромагнитной волны с электронами, локализованными

вблизи фермиевской границы. Низкий уровень такого поглощения обусловлен малой концентрацией электронов проводимости, что соответствует результатам измерения электросопротивления данного соединения [8,16], величина которого на три порядка превышает значения данного параметра в хороших металлах.

Таким образом, основными особенностями оптических свойств исследуемых соединений является сильное межзонное поглощение, край которого находится вблизи 1 eV, и отсутствие друдевского вклада при низких энергиях. Резкий порог и слабое низкоэнергетическое поглощение, связанное с возбуждением электронов проводимости, свидетельствуют о наличии энергетических щелей в зонных спектрах интерметаллидов. Величины таких щелей, оцениваемых из эксперимента, составляют ~ 0.8 eV для Ru_2Ge_3 и ~ 0.5 eV для Ru_2Sn_3 и близко соответствуют значениям, полученным для данных интерметаллидов в расчетах [8,13,15]. В целом наблюдаемая частотная дисперсия оптических параметров Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3 характерна для полупроводниковых материалов.

Заключение

В работе проведено исследование оптических свойств интерметаллических соединений Ru_2Ge_3 и Ru_2Sn_3 в области длин волн 0.22–15 μm . Эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные, рассчитаны спектры оптической проводимости и отражательной способности. Показано, что поведение частотной зависимости оптической проводимости в низкоэнергетической области характеризуется резким спадом, что свидетельствует о наличии энергетических щелей в плотностях электронных состояний на уровне Ферми. Основные структурные особенности экспериментальных спектров $\sigma(\omega)$ в области полосы фундаментального поглощения удовлетворительно объясняются в рамках первопринципных расчетов зонной структуры данных материалов, выполненных в работе [15].

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема „Электрон“, № АААА-А18-118020190098-5) при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-52-45056).

Список литературы

- [1] Rowe D.M. (Ed. by) Thermoelectrics Handbook: Micro to Nano. NY: CRC Press, 2006. 954 p.
- [2] Semiconducting Silicides / Ed. by V.E. Borisenko. Berlin: Springer, 2000. 348 p.
- [3] Migas D.B., Miglio L., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. // Phys. Stat. Sol. B. 2002. V. 231. N 1. P. 171. doi 10.1002/1521-3951(200205)231:1<171::AID-PSSB171>3.0.CO;2-0
- [4] Susz C.P., Muller J., Yvon K., Parthé E. // J. Less-Common Met. 1980. V. 71. N 1. P. 1. doi 10.1016/0022-5088(80)90111-3
- [5] Gottlieb U., Laborde O., Rouault A., Madar R. // Appl. Surface Sci. 1993. V. 73. P. 243. doi 10.1016/0169-4332(93)90173-9
- [6] Lenssen D., Carius R., Mesters S., Guggi D., Bay H.L., Mantl S. // Microelectronic Engineering. 2000. V. 50. P. 243. doi 10.1016/S0167-9317(99)00288-9
- [7] Hayward M.A., Cava R.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. N 25. P. 6543. doi 10.1088/0953-8984/14/25/321
- [8] Kawasoko H., Takayama T., Takagi H. // Appl. Phys. Express. 2014. V. 7. N 11. P. 115801. doi 10.7567/APEX.7.115801
- [9] Filonov A.B., Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Dorozhkin N.N., Borisenko V.E., Heinrich A., Lange H. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. N 24. P. 16494. doi 10.1103/PhysRevB.60.16494
- [10] Péheur P., Toussaint G. // Phys. Lett. A. 1991. V. 160. N 2. P. 193. doi 10.1016/0375-9601(91)90612-C
- [11] Henrion W., Rebien M., Antonov V.N., Jepsen O., Lange H. // Thin Solid Films. 1998. V. 313. P. 218. doi 10.1016/S0040-6090(97)00821-3
- [12] Wolf W., Bihlmayer G., Blügel S. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 11. P. 6918. doi 10.1103/PhysRevB.55.6918
- [13] Henrion W., Rebien M., Birdwell A.G., Antonov V.N., Jepsen O. // Thin Solid Films. 2000. V. 364. N 1-2. P. 171. doi 10.1016/S0040-6090(99)00958-X
- [14] Shaposhnikov V.L., Ivanenko L.I., Migas D.B., Lenssen D., Carius R., Mantl S., Borisenko V.E. // Optical Materials. 2001. V. 17. N 1-2. P. 339. doi 10.1016/S0925-3467(01)00057-X
- [15] Imai Y., Watanabe A. // Intermetallics. 2005. V. 13. N 2. P. 233. doi 10.1016/j.intermet.2004.08.010
- [16] Shiomi Y., Saitoh E. // AIP Advances. 2017. V. 7. P. 035011. doi 10.1063/1.4978773
- [17] Beattie J.R., Conn G.K.T. // Phil. Mag. 1955. V. 46. P. 222. doi 10.1080/14786440208520565
- [18] Knyazev Yu.V., Lukoyanov A.V., Kuz'min Yu.I., Kuchin A.G., Nekrasov I.A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. N 9. P. 094410. doi 10.1103/PhysRevB.73.094410