

## Особенности структуры металлической фазы, возникающей под действием механической полировки поликристаллических образцов SmS

© Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская

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

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 31 августа 2004 г.)

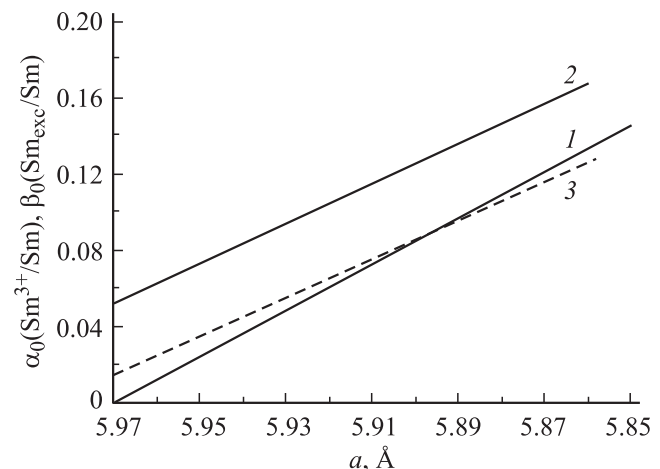
Методами рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные особенности пленки металлической фазы, возникающей при дозированной полировке полупроводниковых поликристаллических образцов  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$  в области гомогенности. Исследованы структурные изменения, возникающие при этом в полупроводниковой фазе. На основании анализа зависимости толщин металлических слоев, образующихся на поверхности образца, от  $x$  объяснен механизм влияния на параметры перехода количества избыточных ионов самария. Оценки, проведенные с использованием результатов измерений размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения в образцах различного состава, позволили объяснить причину стабилизации металлической модификации SmS после прекращения полировки. Возникновение и стабилизация металлической фазы связаны с уменьшением и сохранением размеров ОКР.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО „Dial Engineering“.

Одним из уникальных свойств сульфида самария (SmS) является возможность перевода его из полупроводникового в металлическое состояние путем механической полировки поверхности образца [1]. Фазовый переход полупроводник–металл происходит при этом в приповерхностном слое образца, и металлическая фаза сохраняется сколь угодно долго. Механизм образования металлической фазы связан с давлением частичек абразива на поверхность образца, приводящим к возникновению сложной системы деформаций в его объеме и сжатию SmS в приповерхностном слое [2]. В результате эффект сводится к известному изоморфному (NaCl–NaCl) обратимому фазовому переходу полупроводник–металл, имеющему место в SmS при всестороннем сжатии образца давлением  $\sim 6.5$  kbar [3] и вызванному переходом ионов самария из двух- в трехвалентное состояние. Механизм стабилизации металлической фазы на поверхности полупроводниковой менее ясен. Для монокристаллов SmS он связывается с образованием сетки дислокаций несоответствия, возникающей на границе полупроводниковой и металлической фаз из-за разницы их постоянных кристаллической решетки  $a$  (5.97 и 5.7 Å соответственно), которая сохраняет напряженное состояние металлической пленки [4,5]. Однако такая модель плохо увязывается с многолетней временной и высокой температурной (до 400°C) стабильностью металлической фазы SmS, имеющей место как в моно-, так и в поликристаллических образцах.

Из результатов работы [6] следует, что в тонких поликристаллических пленках SmS имеются избыточные по отношению к стехиометрическому составу ионы самария, которые находятся в трехвалентном состоянии. Последнее следует из проведенного анализа результатов работы [6]. На рис. 1 представлены зависимости количества избыточных ионов самария (кривая 1) и количества

ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в пленках (кривая 2) по отношению к общему количеству ионов самария от параметра решетки пленки. Если учесть, что, согласно [6], часть ионов  $\text{Sm}^{3+}$  принадлежит не SmS, а оксисульфиду самария, которого в пленке  $\sim 4\%$ , то истинное количество ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в SmS будет изображаться кривой 3. Между кривыми 3 и 1 наблюдается хорошее соответствие, что может свидетельствовать о том, что все избыточные ионы самария в SmS трехвалентны. Согласно имеющимся представлениям, дополнительные ионы  $\text{Sm}^{3+}$  должны повлиять на параметры фазового перехода под действием механической полировки.



**Рис. 1.** Характеристики тонких поликристаллических пленок SmS в зависимости от постоянной решетки: 1 — доля избыточных ионов самария в пленках SmS [6], 2 — доля ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в пленке по отношению к общему количеству ионов самария без учета примеси оксисульфида [6], 3 — доля ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в SmS по отношению к общему количеству ионов самария (при учете наличия  $\sim 4\%$  примеси оксисульфида).

Таким образом, в предыдущих работах механизм стабилизации металлической фазы SmS был объяснен недостаточно убедительно. Кроме того, не проводилось исследований влияния избыточных ионов самария на параметры фазового перехода при полировке. В настоящей работе предпринята попытка решения этих задач на основе исследования структурных особенностей поликристаллов SmS в области гомогенности этого полупроводникового соединения рентгеновскими методами. Проблемы представляют и практический интерес, так как частичный перевод SmS в металлическую фазу полировкой применяется для регулирования электросопротивления поликристаллических тонкопленочных тензорезисторов [7].

Для проведения экспериментов было изготовлено девять поликристаллических образцов моносульфида самария с составами, находящимися в области его гомогенности:  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$ , где  $x = 0-0.17$ . Образцы имели размер  $4-9 \times 3 \times 20 \text{ mm}$ . Метод получения образцов описан в работе [8]. Синтез соединения осуществлялся в три этапа. На первом этапе проводился синтез SmS из простых веществ, т.е. самария и серы в кварцевых ампулах, затем вещество брикетировалось. Вторым этапом состоял в проведении гомогенизирующего отжига при температуре  $1000-1200^\circ\text{C}$ . На третьем этапе проводился высокотемпературный отжиг при  $T = 1600-1700^\circ\text{C}$ .

Для получения металлической фазы на поверхности образцов последние подвергались одинаковой обработке алмазными пастами. Она заключалась в шлифовке грубыми алмазными пастами и последующей дозированной полировке микронной пастой (30 min с одинаковой интенсивностью).

Дифрактометрические экспериментальные данные получены на аппарате ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Измерение параметров решетки образцов до полировки проводилось методом экстраполяции по отражениям в интервале углов  $\theta = 30^\circ-75^\circ$ . После полировки в образцах с большим значением  $x$  определение параметра решетки полупроводниковой фазы в интервале углов  $\theta = 30^\circ-75^\circ$  затруднено, так как интенсивность полупроводниковых отражений мала по сравнению с отражениями металлической фазы. Поэтому в этом интервале значения  $a$  полупроводниковой и металлической фаз определялись усреднением по отражениям в интервале  $\theta = 15^\circ-75^\circ$ .

Различие в параметрах решетки полупроводниковой и металлической фаз при сохранении структуры позволяет вычислить количество образовавшейся металлической фазы по отношению к общему количеству SmS путем измерения высоты пиков отражения. Для измерения высот брались отражения 111, 200, 220, т.е. отражение 111 полупроводниковой и отражение 111 металлической модификаций соответственно и т.д. Вычисленные значения количеств металлической фазы усреднялись.

Размеры кристаллитов (размер области когерентного рассеяния (ОКР)) определялись методом аппроксимации с допущением, что уширение пиков связано только

с малой величиной ОКР. В качестве эталона использовался порошок Ge, аппроксимирующей функцией была выбрана  $y = 1/(1 + \gamma x^2)$ . Использовалась формула Шеррера

$$D = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta_0 \Delta'(2\theta)},$$

где  $D$  — эффективный размер ОКР,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\theta_0$  — брэгговский угол отражения, по которому ведутся измерения,  $\Delta'(2\theta)$  — угловая ширина линии в точке половинной интенсивности („полуширина“). Величина  $\Delta'(2\theta)$  определялась по формуле  $\Delta' = \sqrt{\Delta_1'^2 - \Delta_0'^2}$ , где  $\Delta_1'$  — измеренная „полуширина“ отражения 111 SmS,  $\Delta_0'$  — измеренная „полуширина“ отражения 200 эталона. Условия записи дифрактограмм исследуемого образца и эталона были одинаковыми. В качестве характерного примера на рис. 2

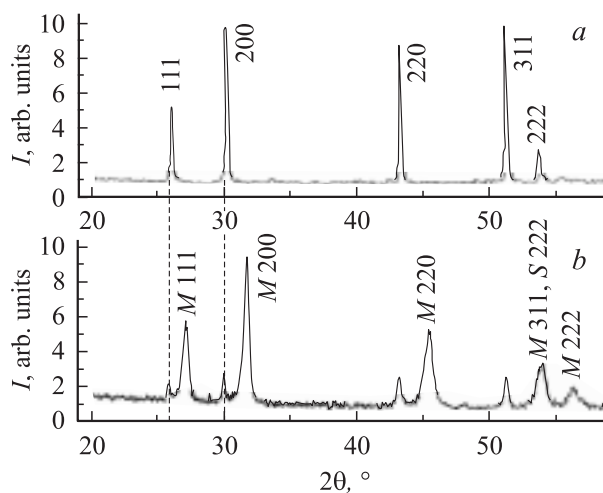


Рис. 2. Дифрактограммы поликристаллического образца  $\text{Sm}_{1.08}\text{S}$  до (а) и после полировки (b) (M — металл, S — полупроводник).

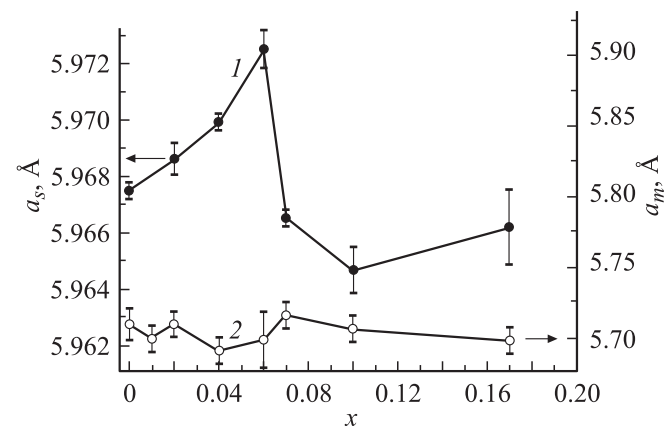
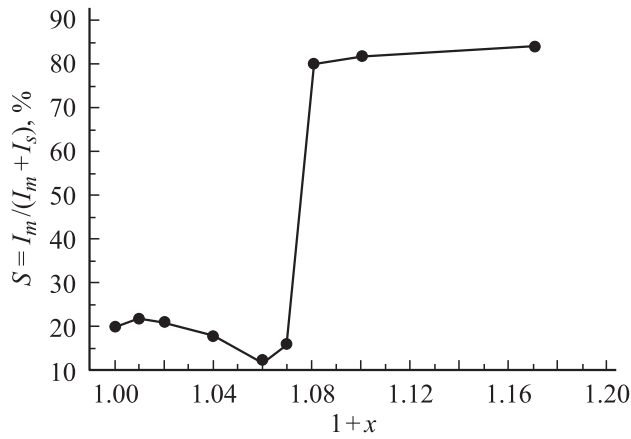


Рис. 3. Зависимости постоянной решетки поликристаллического  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$  в области гомогенности от состава в полупроводниковой фазе (1) и в металлической фазе, полученной путем полировки образца (2).



**Рис. 4.** Зависимость относительной интенсивности дифрактометрических отражений рентгеновского излучения от состава образца для рефлексов металлической ( $I_m$ ) и полупроводниковой ( $I_s$ ) фаз после дозированной полировки.

приведены дифрактограммы до (а) и после (б) полировки поликристаллического образца  $\text{Sm}_{1.08}\text{S}$ .

На рис. 3 представлены зависимости постоянной кристаллической решетки  $\text{SmS}$  в области гомогенности в полупроводниковой фазе (кривая 1) и в металлической фазе, полученной путем дозированной полировки образца (кривая 2). Наблюдается резкое уменьшение  $a$  в полупроводниковой фазе при  $x > 1.06$ . На рис. 4 приведена экспериментальная зависимость соотношения интенсивностей дифрактометрических отражений рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$  от состава образца для рефлексов металлической ( $I_m$ ) и полупроводниковой ( $I_s$ ) фаз после полировки. При  $x > 1.06$  начинается резкое увеличение относительной интенсивности  $S = I_m / (I_m + I_s)$  рефлексов металлической фазы. В таблице представлены результаты измерения размеров ОКР рентгеновского излучения для поликристаллов в изначальном состоянии ( $D_0$ ) и после полировки (полупроводниковая,  $D_s$ , и металлическая,  $D_m$ , фазы). Обращают на себя внимание две особенности, характерные для всех образцов: после обработки алмазными пастами размеры ОКР уменьшаются и для полупроводникового состояния они всегда больше, чем для металлического ( $D_0 > D_s > D_m$  для всех составов).

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 3, дают возможность рассчитать толщины металлических слоев в  $\text{SmS}$ , образующихся на поверхности полупроводниковых образцов с различными составами при их полировке. Для расчета относительной интенсивности дифрактометрических отражений в случае поликристаллических образцов системы  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$  использовались обычные соотношения для интенсивностей отражения рентгеновского излучения в схеме Дебая–Шеррера с учетом поглощения, зависящего от формы образца, его коэффициента поглощения и брэгговского угла  $\theta$  [9]. Предположим, что распределение ориентаций кристаллитов вполне изотропно и что каждый из них достаточно

мал. Тогда можно не учитывать экстинкцию, и энергия, рассеиваемая малым объемом  $dV$  в единицу времени в направлении кольца с индексами  $hkl$ , имеет вид

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \times \frac{1}{16\pi r \sin^2 \theta \cos \theta} \lambda^3 F_{hkl}^2 n \frac{1}{V_c^2} W dV, \quad (1)$$

где  $I$  — мощность, рассеянная на единицу длины линии Дебая–Шеррера на расстоянии  $r$  от образца,  $I_0$  — интенсивность первичного пучка на единицу его сечения,  $\theta$  — брэгговский угол ( $\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ ),  $F_{hkl}$  — структурный фактор плоскости ( $hkl$ ),  $n$  — фактор повторяемости плоскости ( $hkl$ ),  $V_c$  — объем элементарной кристаллической ячейки,  $W$  — температурный фактор Дебая–Валлера. Значительное поглощение рентгеновского излучения учтем, считая, что на глубине  $x$  интенсивность первичного пучка уменьшается до  $I_0 \cdot \exp(-\mu\rho x)$ , где  $\mu$  и  $\rho$  — соответственно коэффициент массового поглощения и плотность образца. Учтем также тот факт, что фазовый переход полупроводник–металл в  $\text{SmS}$  изоструктурный и измерения проводились при одинаковой температуре. Тогда для случая тонкой металлической пленки  $\text{SmS}$  толщиной  $h$  на поверхности полупроводниковой фазы в схеме на отражение из (1) получим следующее выражение для относительной интенсивности дифрактометрических отражений от металлической и полупроводниковой фазы

$$S = \frac{I_m(h)}{I_m(h) + I_s(h)}, \quad (2)$$

где

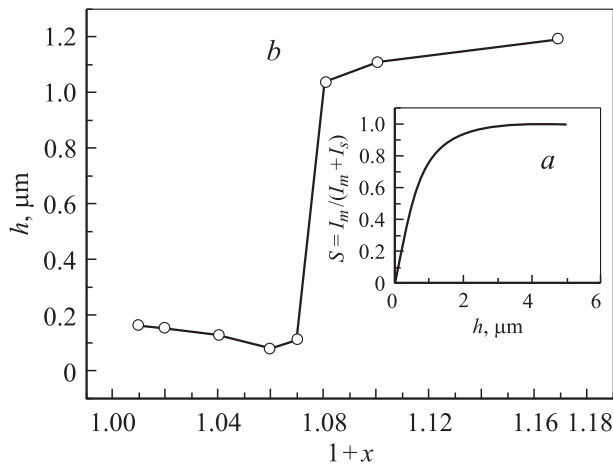
$$I_m(h) = \frac{\left(1 - \exp\left(-2\mu\rho_m \frac{h}{\sin \theta_m}\right)\right) \Phi(\theta_m)}{\rho_m a_m^6},$$

$$I_s(h) = \exp\left(-2\mu\rho_s \frac{h}{\sin \theta_s}\right) \frac{\Phi(\theta_s)}{\rho_s a_s^6}$$

— интенсивности отражения с учетом поглощения для металлической и полупроводниковой фазы соответственно,  $\Phi(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$  — угловой фактор,  $a$  — постоянная решетки. Результаты расчетов по формуле (2) представлены на рис. 5. Результаты прямого

Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения полупроводниковой (до и после полировки) и металлической фаз поликристаллических образцов системы  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$

$x$	$D_0, \text{Å}$	$D_s, \text{Å}$	$D_m, \text{Å}$
0	550	350	190
0.02	750	320	151
0.04	700	370	190
0.06	570	360	184
0.07	600	375	182
0.08	550	370	215
0.10	—	400	176
0.17	500	300	190



**Рис. 5.** Зависимость относительной интенсивности отражений от толщины металлической пленки, рассчитанная по формуле (2) (а), и толщины металлической пленки после полировки  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$ , рассчитанная из данных по относительной интенсивности дифрактометрических отражений рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$ , от состава (б).

эксперимента по измерению толщины металлического слоя, образующегося при полировке на тонкопленочном образце  $\text{SmS}$  стехиометрического состава, находятся в удовлетворительном соответствии с рис. 5, а.<sup>1</sup>

Наблюдаемое на рис. 5, б скачкообразное увеличение толщины металлического слоя при возрастании  $x$  может быть объяснено на основе концентрационной модели фазового перехода полупроводник–металл в  $\text{SmS}$ , согласно которой переход происходит при достижении критической концентрации электронов в зоне проводимости ( $n_k \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). При этой концентрации достигается полная экранировка кулоновского потенциала сначала примесных (дефектных) ионов самария, а затем и ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки. В области гомогенности  $\text{SmS}$  такими примесными ионами являются избыточные относительно стехиометрического состава ионы самария. В [10] показано, что в области гомогенности существует некоторое значение  $x$ , выше которого все примесные ионы самария оказываются ионизированными до трехвалентного состояния ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$ ). В рассматриваемой системе поликристаллических образцов эта величина  $x \sim 0.06$ . Последнее подтверждается и поведением постоянной решетки в области гомогенности для образцов в полупроводниковом состоянии (рис. 3). Как было показано в [11], переход от полупроводниковой фазы  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$  к металлической  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$  сопровождается изменением постоянной решетки, пропорциональным изменению валентности ионов самария. Таким образом, зная постоянные решетки  $\text{Sm}^{2+}\text{S}$  ( $a_n = 5.97 \text{ \AA}$ ),  $\text{Sm}^{3+}\text{S}$  ( $a_{n+1} = 5.62 \text{ \AA}$ ) и вещества с промежуточной валентностью ( $a_{n+\epsilon}$ ), по

<sup>1</sup> При помощи микроинтерферометра МИИ-4 измерялась толщина пленки  $\text{SmS}$  до и после химического травления металлического слоя на ее поверхности. Определенная по разности толщин толщина металлического слоя оказалась  $\sim 0.1 \mu\text{m}$ .

формуле  $\epsilon = (a_n - a_{n+\epsilon}) / (a_n - a_{n+1})$  можно определить добавку к валентности +2 (в нашем случае  $n = 2$ ), которую приобретает ион самария. Согласно данным рис. 2, эта величина составляет  $\epsilon \sim 0.02$ , что может соответствовать скачкообразному полному или частичному переходу в трехвалентное состояние избыточных (примесных) ионов самария, концентрация которых на два порядка меньше, чем основных, находящихся в узлах решетки [10]. Вплоть до некоторого расстояния от поверхности образца, определяемого толщиной металлического слоя, при его полировке достигается величина  $n_k$ . Согласно [2], это происходит при достижении уменьшения объема  $\text{SmS}$  под действием давления при полировке на величину  $\Delta = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$ , соответствующую величине  $n_k$ . При сжатии концентрация электронов проводимости в  $\text{SmS}$  повышается и  $n_k = n_0 + n_\Delta$ , где  $n_\Delta$  — добавка к концентрации от сжатия. Поскольку  $\Delta$  монотонно уменьшается при увеличении расстояния от поверхности [2], скачок в величине  $n_0$  в сторону ее увеличения при изменении  $x$  приведет к скачку в величине толщины металлического слоя также в сторону ее увеличения, что и наблюдается на рис. 5, б.

Данные, представленные в таблице, позволяют понять причину стабилизации металлической модификации  $\text{SmS}$  после прекращения полировки. При полировке поликристалла в его приповерхностной области создается большое количество дефектов, что находит отражение в уменьшении областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (монокристаллических областей с упорядоченным расположением ионных узлов).<sup>2</sup> Механизм образования дефектов связан с изменением объема  $\text{SmS}$  при фазовом переходе ( $\sim 14\%$ ). Границы монокристаллических областей представляют собой слой  $\text{SmS}$  в дефектном состоянии, имеющий толщину, как принято считать, около одного параметра решетки. Это позволяет, исходя из величин  $D_s$ ,  $D_m$  и  $D_0$ , в каждом конкретном случае оценить долю объема  $V$  материала, находящегося в дефектном состоянии

$$V = 1 - \frac{(D - 2a)^3}{D^3}. \quad (3)$$

Расчет показывает, что минимальное значение  $V$  для металлической фазы (см. таблицу  $D_m = 215 \text{ \AA}$ ) составляет 0.15. Максимальное значение  $V$  для полупроводниковой фазы ( $D_s = 300 \text{ \AA}$ ) равно 0.115. Таким образом, в поликристаллических образцах  $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$  в области гомогенности в металлической фазе доля ионов самария, находящихся в дефектном состоянии, всегда больше 0.15, а в полупроводниковой фазе меньше 0.12.

Известно [12], что в твердых растворах замещения  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$  моносульфида самария с моносульфидами трехвалентных элементов ( $\text{Ln} = \text{Cd}, \text{Y}$ ) наблюдается гистерезис при снятии внешнего гидростатического давления. Он заключается в том, что при концентрациях

<sup>2</sup> Следует отметить, что размеры ОКР не совпадают с размерами кристаллитов поликристалла, они гораздо меньше. Например, размеры ОКР даже в наиболее совершенных монокристаллических образцах  $\text{SmS}$ , по нашим данным, не превышают  $2500 \text{ \AA}$ .

ионов этих элементов, больших некоторого критического значения  $0.12 < x < 0.15$ , при снятии давления образцы остаются в металлическом состоянии и возвращаются в полупроводниковую фазу только после нагрева. Аналогичная ситуация, по-видимому, складывается и в нашем случае, с той лишь разницей, что роль трехвалентных ионов посторонних элементов играют ионы самария, находящиеся в „дефектном“ (трехвалентном) состоянии. Их критическая концентрация  $V = 0.12-0.15$  находится в хорошем соответствии с критическим значением  $x$  для Gd и Y. После прекращения полировки, т.е. воздействия давлением, за счет уменьшения  $D$  в образце накапливается такое количество ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , которое обеспечивает количество электронов в зоне проводимости выше  $n_k$  и вещество остается в металлической фазе. Эта фаза может сохраняться сколь угодно долго до тех пор, пока мы не уменьшим каким-либо способом (например, отжигом) количество дефектных ионов самария. Этот вывод подтвержден экспериментально. Поверхность образца SmS была переведена в металлическое состояние полировкой и имела следующие параметры:  $S = 13\%$ ,  $D_s = 350 \text{ \AA}$  ( $V = 0.10$ ),  $D_m = 200 \text{ \AA}$  ( $V = 0.16$ ). После отжига в вакууме при  $T = 500^\circ\text{C}$  металлическая фаза исчезла ( $S < 1\%$ ), что сопровождалось увеличением ОКР до значения  $D = 530 \text{ \AA}$ . Это соответствует величине  $V = 0.07$ , т.е. ниже критической величины ( $V = 0.12$ ) для перехода в полупроводниковое состояние. Как видно, при уменьшении относительного количества дефектов металлическая фаза SmS перешла в полупроводниковую.

Таким образом, на основании исследования структурных особенностей полупроводниковой и металлической модификаций поликристаллических образцов сульфида самария в области гомогенности ( $\text{Sm}_{1+x}\text{S}$  при  $x = 0-0.17$ ) показано следующее.

1). Образование металлической фазы под действием полировки происходит из-за повышения дефектности поверхности, выражающейся в уменьшении ОКР рентгеновского излучения. При этом наличие избыточных, относительно стехиометрического состава, ионов самария, приводит к снижению критических для возникновения перехода значений параметров воздействия на образец вследствие перехода этих ионов в трехвалентное состояние при  $x \geq 0.06$ .

2). Причина стабилизации металлической модификации на поверхности полупроводникового образца заключается в сохранении закритических величин ОКР ( $\leq 200 \text{ \AA}$ ) после прекращения полировки, а остаточные механические напряжения при этом существенной роли не играют.

## Список литературы

- [1] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов РЗЭ. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [2] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ш. Лани. ФТТ **39**, 3, 577 (1997).
- [3] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 12, 3568 (1980).
- [4] А.В. Рябов, Б.И. Смирнов, С.Г. Шульман, Т.Б. Жукова, И.А. Смирнов. ФТТ **19**, 9, 1699 (1977).
- [5] Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева, С.Г. Шульман, И.А. Смирнов. ФТТ **20**, 1, 236 (1978).
- [6] С.В. Погарёв, И.Н. Куликова, Е.В. Гончарова, М.В. Романова, Л.Д. Финкельштейн, Н.Н. Ефремова, Т.Б. Жукова, К.Г. Гарцман, И.А. Смирнов. ФТТ **23**, 2, 434 (1981).
- [7] Н.М. Володин, В.В. Каминский. Способ подгонки номинального сопротивления полупроводникового резистора. А.с. № 1311357.
- [8] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. Неорг. материалы **2**, 1, 77 (1966).
- [9] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. ГИФМЛ, М. (1961). 604 с.
- [10] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ **44**, 8, 1501 (2002).
- [11] M.V. Maple, D. Wohlleben. Phys. Rev. Lett. **27**, 511 (1971).
- [12] A. Jayaraman, P.D. Deraier, L.D. Longinotti. High Temp.-High Press. **7**, 1, 1 (1975).