

ПЕРЕХОД ПОЛУПРОВОДНИК – МЕТАЛЛ В АМОРФНОМ АНТИМОНИДЕ ГАЛЛИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова, А.В.Сапелкин

Институт физики высоких давлений РАН

142092 Троицк, Московская область, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 1993 г.

После переработки 21 декабря 1993 г.

Исследован механизм индуцируемого давлением перехода полупроводник – металл в объемных образцах аморфного антимонида галлия, синтезированных методом твердофазной аморфизации кристаллической модификации высокого давления GaSb II. Обнаружено, что переход $a\text{-GaSb}$ в металлическое состояние при $P \approx 3,5 - 4,0 \text{ ГПа}$ сопровождается значительной аномалией сжимаемости и необратимыми релаксационными процессами. Сделан вывод о том, что эффект металлизации $a\text{-GaSb}$ не может быть обусловлен перестройкой только электронной подсистемы и связан с изменением структуры аморфной тетраэдрической сетки и переходом ее в более плотно упакованное состояние.

1. Аморфные тетраэдрические полупроводники (АТП) (Si , Ge и соединения $\text{Al}_{III}\text{B}^V$) при высоких давлениях исследованы значительно хуже, чем ряд других классов разупорядоченных твердых тел, таких как, например, халькогенидные стеклообразные полупроводники или оксидные стекла. Отсутствие до недавнего времени объемных образцов АТП ограничивало возможности применения различных экспериментальных методов. Новые перспективы появились в связи с разработкой методик синтеза объемных образцов некоторых АТП (GaSb [1], Si и Ge [2]) с помощью твердофазной аморфизации фаз высокого давления. Целью настоящей работы было исследование механизма перехода полупроводник – металл в объемных образцах $a\text{-GaSb}$ при высоком давлении.

Структурные исследования тонких пленок $a\text{-GaSb}$ [3] показали, что аморфный полупроводник в диапазоне давлений $3 - 10 \text{ ГПа}$ постепенно трансформируется в разупорядоченную более плотноупакованную фазу с ближним порядком, характерным для кристаллической модификации GaSb II (структура типа $\beta\text{-Sn}$, $z = 6$), причем металлизация аморфных пленок наступает раньше давления равновесного перехода GaSb I – GaSb II ($P_{tr} = 6,2 \text{ ГПа}$ [4]). Существенной особенностью поведения пленок $a\text{-GaSb}$ является отсутствие каких-либо процессов кристаллизации в области давлений перехода полупроводник – металл (при комнатной температуре), в отличие, например, от $a\text{-Ge}$ [3]. В [5] было сделано предположение, что структурной перестройке $a\text{-GaSb}$ (в диапазоне давлений $P \sim 5,5 - 6 \text{ ГПа}$) предшествует электронный переход неметалл – металл типа перехода Андерсона ($P \sim 3 - 5 \text{ ГПа}$). Тем не менее, к настоящему моменту механизм перехода полупроводник – металл в случае $a\text{-GaSb}$ остался не ясен. Нами были исследованы электропроводность образцов $a\text{-GaSb}$ при различных давлениях и температурах, характер обратимости перехода при изменении давления и сжимаемость объемных образцов, что позволило разрешить в определенной степени данную проблему.

2. Эксперименты при высоком давлении проводились в квазигидростатических условиях в камерах типа "тороид" [6], калиброванных по переходам в Bi ($2,55; 2,7; 7,7 \text{ ГПа}$). Методика синтеза образцов $a\text{-GaSb}$ описана в

[7]. Абсолютное значение удельного сопротивления образца измерялось 4-контактным методом Ван дер Пау. Сжимаемость исследовалась с помощью резистивного тензодатчика по методике, разработанной в [8] и адаптированной нами к квазигидростатическим условиям. В экспериментах с контейнерами из NaCl тензометрическая методика давала полуколичественные результаты: относительно точно измерялась сжимаемость при плавных изменениях объема образца V и значительная ошибка наблюдалась в случае резких скачков V . Специальные калибровочные исследования были проделаны на кристаллических образцах GaSb и InSb. Все измерения были выполнены при комнатной температуре, причем существовала возможность небольших подогрева и охлаждения ($\sim 50^\circ\text{C}$), которые измерялись термопарой хромель-алюмель. Фазовый состав образцов $a\text{-GaSb}$ до и после экспериментов с высоким давлением контролировался с помощью рентгеновской дифракции.

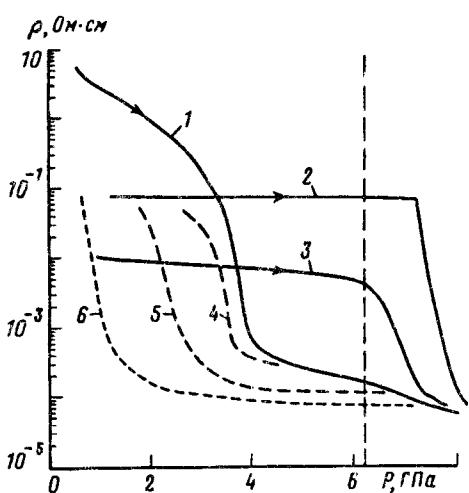


Рис.1. Зависимость удельного сопротивления от давления при переходе полупроводник – металл в случае аморфного антимонида галлия (кривая 1), монокристалла GaSb (2) и поликристалла GaSb (3). Кривые обратных переводов (4-6) в GaSb приведены для различных максимальных нагрузок. Вертикальный пунктир соответствует давлению равновесного перехода GaSb I - GaSb II

3. Зависимость удельного сопротивления ρ от давления в случае объемных образцов $a\text{-GaSb}$ показана на рис.1, где представлены также для сравнения данные $\rho(P)$ кристаллического антимонида галлия. Переход $a\text{-GaSb}$ в металлическое состояние наблюдается при $P_{met} \sim 3,5\text{--}4,0\text{ ГПа}$. Характерные величины удельного сопротивления сразу после завершения перехода полупроводник – металл на порядок выше уровня ρ кристаллической модификации GaSb II. Следовательно, в области $P \sim 4\text{--}7\text{ ГПа}$ образцы $a\text{-GaSb}$ остаются в сильно разупорядоченном состоянии, либо со значительной примесью разупорядоченных фаз. Важные выводы можно сделать из анализа кривых $\rho(P)$ для обратных переходов, снятых при различных максимальных нагрузках P_{max} (рис.1, кривые 4 – 6). Во-первых, обращает на себя внимание наличие гистерезиса обратного перехода металл – полупроводник при понижении давления (кривая 4), что обычно не характерно для чисто электронного механизма делокализации носителей [9]. Во-вторых, значительный сдвиг гистерезиса обратного перехода при увеличении P_{max} (кривые 5,6) указывает, что в диапазоне 4 – 8 ГПа происходит структурная трансформация образцов $a\text{-GaSb}$, которая, по-видимому, может включать как процессы уплотнения рыхлых областей с низкой координацией $Z \sim 4$, так и кристаллизацию в фазу высокого давления GaSb II. После снятия давления образцы оставались аморфными.

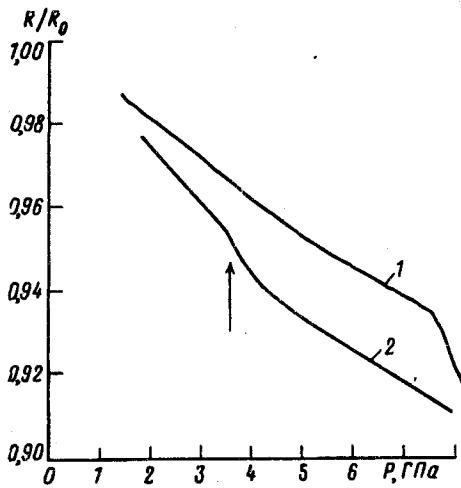


Рис.2

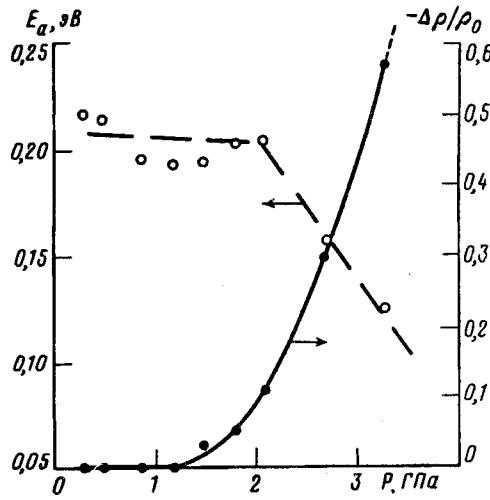


Рис.3

Рис.2. Зависимость от давления сопротивления тензодатчика в случае кристаллического (1) и аморфного (2) антимонида галлия. Падение R/R_0 соответствует уменьшению длины тензодатчика и, соответственно, линейных размеров образца. Объемный модуль упругости обратно пропорционален величине наклона кривой $R(P)$ при плавном и обратимом изменении объема. Стрелкой отмечена аномалия сжимаемости α -GaSb в области перехода полупроводник – металл

Рис.3. Зависимость от давления энергии активации проводимости и амплитуды релаксационного изменения удельного сопротивления при термоциклировании (нагрев на 20°С и возврат к комнатной температуре при $P = \text{const}$)

В настоящей работе впервые была исследована прямым методом зависимость $V(P)$ в случае объемных образцов α -GaSb. Обнаружено, что в области перехода полупроводник – металл (в диапазоне $P \sim 3, 5-4, 5$ ГПа) наблюдается аномалия сжимаемости, которая по величине сравнима (несколько меньше) со скачком объема при фазовом переходе GaSb I - GaSb II (рис.2). Таким образом, ясно, что металлизация α -GaSb сопровождается структурным уплотнением аморфного полупроводника, которое приводит к образованию областей с металлической проводимостью. Из рис.2 видно, что объемный модуль упругости α -GaSb в диапазоне 1,5–3 ГПа меньше, чем соответствующая величина для монокристалла GaSb I. Данный результат качественно согласуется с известными расчетами для непрерывной случайной сетки [10].

Очевидно, что процессы структурной модификации сопровождаются изменениями и в электронной подсистеме полупроводника, приводя к необратимым изменениям в электропроводности. Поэтому, если переход полупроводник – металл в α -GaSb обусловлен структурными изменениями аморфной сетки, то при фиксированном давлении в области прямого перехода можно ожидать наличия релаксационного падения величины ρ от времени. Такие изменения действительно наблюдаются в α -GaSb. В нашем случае образцы нагревались на небольшую величину температуры $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$ при $P = \text{const}$, и после возвращения к комнатной температуре измерялась величина изменения удельного сопротивления $\Delta\rho$. Данные $\Delta\rho/\rho_0(P)$ приведены на рис.3, где отчетливо видно возникновение релаксационных процессов при $P > 1$ ГПа и их существенное

усиление при приближении к переходу полупроводник – металл ($P \sim 3$ ГПа). В этой же области давлений наблюдается резкое падение энергии активации E_a температурной зависимости проводимости, после чего определение E_a теряет смысл. Таким образом получены дополнительные аргументы в пользу "структурной" модели процесса металлизации α -GaSb.

4. Тем не менее, не ясным остается микроскопический механизм существенного изменения поведения аморфной фазы под давлением (см. рис.1 и 2). Аморфная тетраэдрическая сетка имеет такой же ближний порядок, как и кристаллическая алмазоподобная решетка ($z = 4$). Главным отличием тетраэдрической аморфной сетки от кристалла является наличие флуктуаций длин связей и углов между ними и, как следствие, локальная неоднородность на атомном масштабе напряжений и динамических характеристик тетраэдрической сетки. Под действием давления это должно приводить к дисперсии сжимаемости различных атомных конфигураций и топологическимискажениям аморфной сетки, в отличие от однородного сжатия кристаллической решетки. Причиной таких искажений могут быть как плавное изменение геометрии сетки, так и диффузионные перескоки атомов в новые локальные минимумы. При определенной степени локального искажения тетраэдрической координации связей, по видимому, должна происходить делокализация валентных sp^3 электронов, что в свою очередь изменяет удельный атомный объем в данной части аморфной сетки.

В пользу подобной интерпретации указывают данные по повышенной сжимаемости и появление релаксационных процессов при $P \sim 1$ ГПа, которые, по-видимому, соответствуют структурной модификации полупроводника. В случае бинарного α -GaSb не следует исключать и заметную роль химического беспорядка, то есть присутствия значительной доли связей типа Ga-Ga и Sb-Sb.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют исключить интерпретацию перехода полупроводник – металл в α -GaSb в рамках чисто электронного механизма, указывая на структурную модификацию и уплотнение аморфной сетки в области перехода. Однако для окончательного решения данной проблемы необходимы прямые структурные исследования при высоком давлении как среднего, так и ближнего порядка (например, с помощью EXAFS-метода).

-
1. В.И.Ларчев, Н.Н.Мельник, С.В.Попова и др., Кратк. сообщ. физ., 1985, №1, с.7.
 2. В.В.Бражкин, А.Г.Ляпин, С.В.Попова и Р.Н.Волошин, Письма в ЖЭТФ 58, 156 (1992).
 3. S.Minomura, O.Shimomura, K.Asaumi et al., Proc. 7-th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors (Edinburg, 27 June, 1977).
 4. Е.Ю.Тонков, Фазовые превращения соединений при высоком давлении, Справочник, М.: Металлургия, 1988, т.1, с.445.
 5. М.А.Ильина, ФНТ, 12, №2, 201, (1987).
 6. L.G.Khvostantsev, L.F.Vereshchagin, A.P.Novikov, High-Temp.-High-Press 9, 637 (1977).
 7. С.В.Демишин, Ю.В.Косичкин, Д.Г.Лунц и др., ЖЭТФ 100, 723 (1993).
 8. О.В.Tsiok, V.V.Bredikhin, V.A.Sidorov and L.G.Khvostantsev, High Press. Res. 10, 523 (1993).
 9. И.В.Берман, Н.Б.Брандт, ФНТ 16, №10, 1227 (1990).
 10. L.Guttman, Sol. St. Com. 24, 211 (1977).