

УДК 539.2:539.213:539.292

©1995

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ МИКРОКОНТАКТА МЕТАЛЛ-АМОРФНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

С.В. Демисhev, Н.Е. Случанко, А.А. Пронин

Институт общей физики Российской академии наук,
117942, Москва, Россия
(Поступила в Редакцию 10 января 1995 г.)

Исследованы свойства микроконтакта металл-аморфный полупроводник в тепловом режиме. Предложена простая модель, описывающая зависимость дифференциального сопротивления от тока через контакт с учетом фазовых превращений в приконтактной области. Показано, что в случае высокого аморфного полупроводника α -GaSb, синтезируемого в условиях высокого давления, теория и эксперимент хорошо согласуются друг с другом, причем микроконтактная методика может быть использована для изучения процесса кристаллизации образца. Важным преимуществом такого метода является то обстоятельство, что необратимые изменения происходят только в приконтактной области, в то время как практически весь объем образца остается в аморфном состоянии. Обнаружено, что энергия активации процесса кристаллизации E_a в микроконтактном эксперименте для α -GaSb составляет $E_a = 440 \pm 40$ meV и оказывается примерно в три раза меньше величины E_a , соответствующей квазиравновесному изотермическому отжигу. Данная аномалия указывает на то, что действие высокой плотности тока через микроконтакт не сводится к чисто тепловому перегреву среды, а наблюдаемое расхождение энергии активации, по-видимому, обусловлено возникновением режима аномальной диффузии.

Хорошо известно, что изучение микроконтактов между металлами и сплавами позволяет получить разнообразную информацию о свойствах контактирующих материалов $[1-3]$. Основной целью микроконтактной спектроскопии является, как правило, получение информации об энергетическом спектре квазичастиц $[3]$, причем для этого может быть использован как баллистический, так и (в некоторых случаях) тепловой режим микроконтакта. Таким образом, применение микроконтактной спектроскопии до сих пор ограничивалось кругом достаточно совершенных материалов, обладающих большими длинами свободного пробега носителей $[1-3]$.

В то же время использование микроконтактов позволяет достичь высоких значений плотности тока и в общем случае сильно неравновесного состояния в окрестности микроконтакта. Такое состояние представляет особый интерес в случае метастабильных объектов, в частности аморфных полупроводников и металлов, поскольку сильный локальный перегрев и высокие значения плотности тока, характерные для теплового режима, возникающего из-за малости длины свободного

пробега, могут иницировать разнообразные релаксационные процессы. Однако данная возможность до сих пор не была реализована.

Целью настоящей работы является исследование свойств микроконтактов металл-аморфный полупроводник. Такая ситуация в микроконтактной спектроскопии оказывается новой также и с точки зрения теоретического анализа, поскольку анализ теплового режима микроконтакта до сих пор было принято проводить, следуя основополагающей монографии [4], во-первых, в рамках предположения о справедливости закона Видемана-Франца и, во-вторых, при требовании равенства чисел Лоренца для обоих электродов [1-4]. Очевидно, что оба эти требования нарушаются в случае гетероконтакта металл-полупроводник, и в первой части статьи мы рассмотрим простую теоретическую модель, свободную от указанных ограничений.

При сопоставлении теории с экспериментом в данном случае первостепенную важность приобретает также выбор объекта исследования. Как и в стандартной теории [1-4], точно удастся решить лишь задачу о растекании тока в полубесконечном пространстве, в то время как большинство аморфных полупроводников представляют собой пленочные объекты. Выход из положения может заключаться в использовании объемных аморфных полупроводников, синтезированных в условиях высокого давления [5]. Получение таких материалов основано на эффекте твердофазной аморфизации, возникающей при релаксации метастабильной фазы высокого давления к нормальным условиям [5], причем в этом случае удастся синтезировать такие материалы, как объемные аморфные кремний, германий и полупроводники группы A^3B^5 [5].

Для исследования нами были выбраны образцы объемного аморфного антимонида галлия α -GaSb, технология синтеза и физические свойства которых изучены в настоящее время наиболее подробно [5]. Существенно также, что в недавней работе [6] для α -GaSb были подробно проанализированы характеристики метастабильного состояния с использованием традиционных методик структурного анализа и пошаговой кристаллизации. Вторая часть настоящего исследования будет посвящена экспериментальному изучению свойств микроконтакта металлический зонд-объемный образец α -GaSb и сопоставлению теории с экспериментом.

1. Модель микроконтакта металл-полупроводник в тепловом режиме

Рассмотрим геометрию опыта, показанную на рис. 1,а. Металлический токовый зонд (1) диаметром D_c образует микроконтакт к полупроводнику (2), заполняющему полупространство. На расстоянии L от токового зонда находится более тонкий потенциальный зонд (3) с диаметром $D_p \ll D_c$. Причины выбора такой геометрии и использование потенциального зонда будут пояснены далее.

В случае, когда характерный размер микроконтакта много больше длины свободного пробега носителей тока, будет иметь место локальное тепловое равновесие между электронной и фононной подсистемами, которое можно охарактеризовать локальной температурой $T(\mathbf{r})$

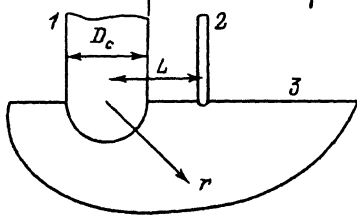
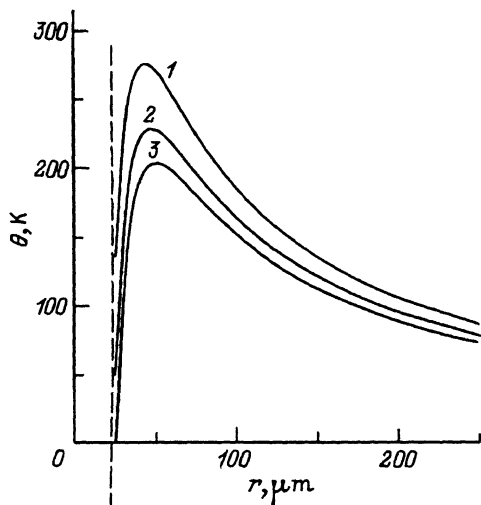


Рис. 1. Схема микроконтактного эксперимента (а) и рассчитанный локальный перегрев в окрестности токового зонда диаметром $50 \mu\text{m}$ при полном токе через контакт $I = 200 \text{ mA}$ и различных параметрах а (б).
а: 1 — 0.17, 2 — 0.06, 3 — 0.002.

(здесь и далее мы предполагаем, что в полупространстве, занятом полупроводником, задача является сферически-симметричной). Рассматривая уравнения электропроводности и теплопроводности

$$\text{div } \mathbf{j} = 0, \quad (1)$$

$$\text{div}[k(T) \text{grad } T] + \rho(T)j^2 = 0, \quad (2)$$

легко получить решения для плотности тока j и температуры T

$$j(r) = \frac{I}{2\pi r^2}, \quad (3)$$

$$T(r) = -\frac{\rho_0 I^2}{8\pi^2 \kappa_0} \frac{1}{r^2} + \frac{C_1}{r} + C_2, \quad (4)$$

отвечающие симметрии задачи. При выводе (3), (4) мы предположили, что удельная теплопроводность $\kappa(T)$ и электропроводность $\rho(T)$ удовлетворяют условиям $\kappa(T) = \kappa_0 \sim \text{const}$ и $\rho(T) = \rho_0 \sim \text{const}$. В формулах (3), (4) величиной I обозначен полный ток через микроконтакт. Постоянные C_1 и C_2 можно найти из граничных условий. Например, $C_2 = \lim_{r \rightarrow \infty} T(r) = T_0$, где T_0 — температура окружающей среды.

Константу C_1 можно определить, приравнявая тепловые потоки с двух сторон контактной поверхности. Вводя функцию локального перегрева $\Theta(r) = T(r) - T_0$, для величины $\Theta(D_c/2)$ легко получить оценку

вида

$$\Theta \left(\frac{D_c}{2} \right) = \frac{\rho_0 I^2 a}{2\pi^2 \kappa_0 D_c^2}, \quad (5)$$

где

$$a = \frac{2}{2 + \frac{D_c \kappa_1}{D^* \kappa_0}}. \quad (6)$$

Здесь k_1 — теплопроводность зонда, а величина D^* характеризует градиент температуры в приконтактной области внутри зонда. Очевидно, что параметр перегрева a удовлетворяет условию $0 < a < 1$. Используя (5), получаем из (4) функцию локального перегрева в виде

$$\Theta(r) = \frac{\rho_0 I^2}{8\pi^2 \kappa_0 D_c^2} \left(2(1+a) \frac{D_c}{r} - \frac{D_c^2}{r^2} \right). \quad (7)$$

Семейство кривых $\Theta(r)$ для различных значений параметра a при $D_c = 50 \mu\text{m}$, $\kappa_0 = 10^{-2} \text{W/cm} \cdot \text{K}$ и $\rho_0 = 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, соответствующих случаю $a\text{-GaSb}$, показано на рис. 1. Видно, что область в окрестности микроконтакта оказывается существенно (на 200–300 K) перегретой по отношению к объему образца, что может приводить к различным релаксационным процессам в метастабильном материале.

Найдем теперь потенциал зонда (2) $U_p = U(L)$. Для определенности положим $U(r \rightarrow \infty) = 0$. Тогда справедливо соотношение

$$U(r) = \int_L^\infty dU = \int_L^\infty \rho(r) j(r) dr. \quad (8)$$

В рамках рассматриваемого подхода зависимость удельного сопротивления от пространственной координаты возникает при учете температурной зависимости $\rho(T)$. В линейном приближении имеем

$$\rho(r) = \rho_0 [1 + \alpha \Theta(r)], \quad (9)$$

где α — температурный коэффициент сопротивления. Считая зависимость $\rho(T)$ слабой, можно использовать функцию $\Theta(r)$ (7), найденную в нулевом приближении $\rho(T) = \rho_0 = \text{const}$, для нахождения поправки в (8), (9). Результат дается формулой

$$U(L) = \frac{\rho_0 I}{2\pi L} \left\{ 1 + \alpha \frac{\rho_0 I}{8\pi^2 \kappa_0 D_c L} \left(1 + a - \frac{D_c}{3L} \right) \right\}. \quad (10)$$

Отметим, что из формул (10) и (7) для сопротивления микроконтакта $R = U(L = D_c/2)/I$ следует соотношение

$$R = R_0 \left(1 + \frac{2}{3} \alpha \Theta_{\text{max}} \right), \quad (11)$$

совпадающее с результатом [4], полученным в рамках стандартной теории другим способом и надежно подтвержденным экспериментально. В последней формуле Θ_{max} — максимальная величина перегрева в приконтактной области (рис. 1, b).

Для повышения точности электрических измерений в микроконтактной спектроскопии используются измерения на переменном токе. При регистрации первой гармоники измеряемой величиной оказывается дифференциальное сопротивление

$$R_d = \frac{dU(I)}{dI} = R_{d0}(L) \left\{ 1 + \frac{3\alpha\rho_0 I^2}{8\pi^2 \kappa_0 D_c L} \left(1 + a - \frac{D_c}{3L} \right) \right\}, \quad (12)$$

где $R_{d0}(L) = \rho_0/2\pi L$.

Из (12) следует, что двухзондовая схема измерений, при которой ток пропускается через центральный зонд (1), а напряжение регистрируется на потенциальном электроде (2), имеет преимущества с точки зрения экспериментальной реализации. Действительно, при изготовлении микроконтакта, как правило, трудно контролировать его геометрический размер D_c , в то время как расстояние между зондами может быть выдержано и измерено с высокой точностью. Из (12) видно, что при двухзондовой схеме параметр $R_{d0}(L)$ не зависит от D_c , а геометрические размеры контакта влияют лишь на член, описывающий зависимость дифференциального сопротивления от тока через контакт. Таким образом, анализируя только функциональную зависимость $R_d(I)$ в рамках двухзондовой схемы, можно судить о стабильности микроконтакта, исключая воздействие погрешности, связанной с R_{d0} . В то же время при измерениях потенциала с токового зонда, что соответствует $L = D_c/2$ в формуле (12), это преимущество утрачивается, и параметр R_{d0} также будет зависеть от D_c .

Рассмотрим влияние релаксационных процессов, отвечающих сильному перегреву метастабильного аморфного полупроводника в окрестности микроконтакта. В [5,6] было показано, что в случае кристаллизации a -GaSb удельное сопротивление экспоненциально зависит от времени, причем в широком диапазоне температур имеет место линейная связь между долей аморфной фазы γ в объеме образца и величиной ρ . Поэтому с учетом неоднородного распределения температуры по пространству можно записать

$$\rho(r, t) = \rho_0(1 + \alpha\Theta(r)) \left(1 - \gamma + \gamma \exp(-t/\tau(r)) \right), \quad (13)$$

$$\tau(r) = \tau_0 \exp(E_a/k_b T(r)), \quad (14)$$

где τ — характерное время фазового превращения, E_a — энергия активации.

Задачей теории является отыскание функции $R_d(I, t)$, возникающей при учете зависимости $\rho(r, t)$, определяемой формулами (13), (14). В качестве величины, аттестирующей кинетику процесса кристаллизации, удобно ввести характерное время [5,6]

$$\tau^* = - \frac{R_d(t) - R_{d\infty}}{\partial R_d(t=0)/\partial t}, \quad (15)$$

где $R_{d\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} R_d(t)$. Подставляя (13) и (14) в (8), после несложных преобразований находим, что для величины τ^* имеет место формула

$$\tau^* = \tau_0 \left\{ \tilde{L}^{-1} + 3\tilde{\alpha}\tilde{\Theta}_m \left(1 + a - \frac{1}{3}\tilde{L}^{-1} \right) \right\} / \tilde{L}^2 J, \quad (16)$$

где

$$J = \int_{\tilde{L}}^{\infty} \left\{ (1 + 3\tilde{\alpha}\tilde{\Theta}_m\varphi) + (1 + \tilde{\alpha}\tilde{\Theta}_m\varphi) \frac{2\tilde{\Theta}_m\varphi}{(\tilde{T}_0 + \tilde{\Theta}_m\varphi)^2} \right\} \frac{d\tilde{r}}{\psi\tilde{r}^2}, \quad (17)$$

$$\varphi = \frac{2(1+a)}{\tilde{r}} - \frac{1}{\tilde{r}^2}, \quad (18)$$

$$\psi = \exp(1/(\tilde{T}_0 + \tilde{\Theta}_m\varphi)). \quad (19)$$

При выводе (16)–(19) мы использовали безразмерные переменные $\tilde{r} = r/D_c$, $\tilde{L} = L/D_c$, $\tilde{T}_0 = T_0 k_b / E_a$, $\tilde{\Theta}_m = (\rho_0 I^2 k_b) / (2\kappa_0 D_c^2 E_a)$. Формулы (15)–(19) могут быть использованы для анализа фазовых превращений в окрестности микроконтакта металл–аморфный полупроводник.

2. Фазовые превращения в окрестности микроконтакта металл–*a*-GaSb

Для исследования были выбраны образцы *a*-GaSb, синтезированные по методике, описанной в [5]. При $T_0 = 300$ К значения параметров составляли $\rho_0 = 0.1 \Omega \cdot \text{см}$, $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$ К и $\kappa_0 = 0.01 \text{ W/cm} \cdot \text{К}$. В качестве токовых зондов использовались проволоки с $D_c = 100 \mu\text{м}$ из меди. В качестве потенциального зонда использовались медные проволоки диаметром $25 \mu\text{м}$.

Для изготовления микроконтакта проволока приводилась в контакт с образцом при помощи специального устройства, обеспечивающего также возможность одновременной установки потенциального зонда. В ряде случаев микроконтакты получались также путем электроискровой сварки с применением медного электрода.

Экспериментальная установка включала прецизионный генератор тока, позволявший перестраивать и стабилизировать ток через микроконтакт. Для измерений \dot{R}_d использовалась модуляционная методика.

Параметры D_c и L определялись как по сопротивлениям токового и потенциального зондов, так и путем непосредственных измерений с помощью микроскопа, причем разброс результатов, связанный с отклонением формы контактов от идеальной сферически-симметричной, не превышал 20%.

Измерения проводились следующим образом: вначале ток микроконтакта I плавно увеличивался от I_i до $I_{i+1} = I_i + \Delta I$ за время t_1 и регистрировалась зависимость $R_d(I)$, затем ток стабилизировался и в течение времени t_2 регистрировалась временная зависимость $R_d(t)$; после этого цикл измерений повторялся. По достижении максимального тока I_{max} проводилась регистрация $R_d(t)$ в течение времени t_3 , и ток плавно уменьшался до нуля. Величины I_i выбирались таким образом, чтобы обеспечить приблизительно одинаковый шаг по температуре, а времена $t_1 - t_3$ определялись из условия $t_1 < t_2 < t < t_3$.

Результаты типичного эксперимента показаны на рис. 2. Начальный участок кривой $R_d(I)$ (рис. 2, *a-b*) хорошо описывается параболической зависимостью типа (12) (штриховая линия на рис. 2). Дальнейшее увеличение тока через микроконтакт (рис. 2, *b-c*) и связанное с этим увеличение температуры окрестности микроконтакта приводят к

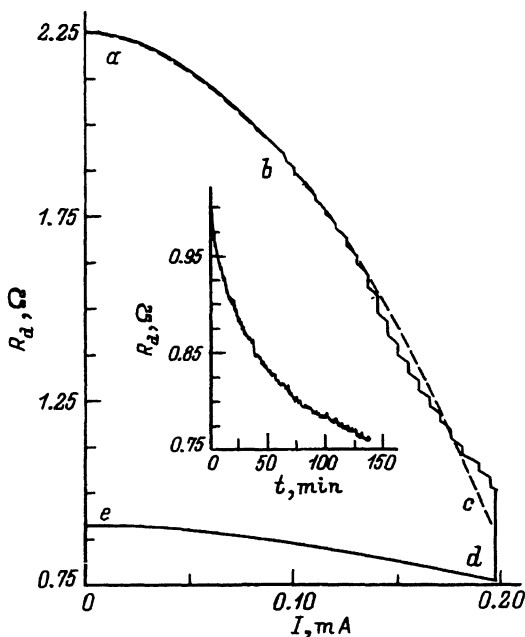


Рис. 2. Изменение дифференциального сопротивления контакта в эксперименте по пошаговому отжигу.

Вертикальным участкам кривой $R_d(I)$ соответствуют моменты записи временной зависимости. На вставке показаны данные $R_d(t)$ для участка $c-d$.

необратимым изменениям величины R_d . Фиксируя ток I в этой области, можно наблюдать релаксационный процесс $R_d(t)$ (см. вставку на рис. 2); вертикальным участкам кривой $R_d(I)$ соответствуют моменты регистрации временных зависимостей. После окончания необратимых изменений зависимость $R_d(I)$ также близка к параболе (рис. 2, $d-e$). Таким образом, эксперимент в случае a -GaSb подтверждает следующую из предложенной модели форму кривой $R_d(I)$ и тем самым достаточность рассмотрения первой поправки, использованной при выводе формулы (12).

Характерная температура $T_0 + T_{\max}$, отвечающая участку необратимых изменений ($b-c$), оцененная по формуле (11), лежит в пределах 350–470 К. Известно, что кристаллизация метастабильных фаз у a -GaSb в экспериментах по квазиравновесному изотермическому отжигу начинается при температурах 370 К [5,6], что позволяет связать необратимые изменения $R_d(I)$ с кристаллизацией образца. С этим предположением согласуется амплитуда необратимых изменений R_d (рис. 2); при $T_0 = 300$ К дифференциальное сопротивление микроконтакта после цикла отжига $a-c-d$ уменьшается в 2.5 раза, что согласуется с максимальным изменением ρ , зарегистрированным в [5,6] методом пошаговой кристаллизации.

Отметим, что даже после многочисленных микроконтактных экспериментов удельное сопротивление образца a -GaSb практически не меняется. Таким образом, необратимые изменения происходят только в приконтактной области, в то время как основная часть образца остается в аморфном состоянии. Указанное обстоятельство является важным преимуществом микроконтактной методики по сравнению со стандартными методами исследования релаксационных процессов.

По экспериментальным временным зависимостям $R_d(t)$ (рис. 2) с помощью формулы (15) были рассчитаны значения $\tau_{\text{ex}}^*(I_i)$. Затем из условия минимума функционала

$$\Phi(E_a, \tau_0) = \sum_i [\tau_{\text{ex}}^*(I_i) - \tau_{\text{calc}}^*(I_i)]^2 \quad (20)$$

определялись значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя τ_0 . Теоретическая зависимость τ_{calc}^* задавалась формулами (16)–(19).

Результаты такого анализа экспериментальных данных представлены на рис. 3 в координатах $\tau = f(T(L))$, где $T(L) = T_0 + \Theta(L)$ — температура в точке нахождения потенциального зонда, рассчитанная по формуле (7). Для сравнения приведены данные как для контактов, полученных методом электроискровой сварки (кривые 1–3 на рис. 3), так и для прижимного контакта (кривая 4 на рис. 3).

Обращает на себя внимание то, что в исследованном интервале температур экспериментальные данные удается хорошо аппроксимировать с помощью формул (16)–(19), используя два подгруппочных параметра τ_0 и E_a . Видно также, что независимо от способа изготовления микроконтакта наблюдаются близкие значения энергии активации, причем с экспериментальной точностью $E_a = 440 \pm 40$ meV. Указанное значение было получено путем многократных реализаций микроконтактов и последующей статистической обработкой данных эксперимента. Разброс соответствующих значений τ_0 оказывается существенно больше, и для микроконтактов, изготовленных электроискровой сваркой, величина τ_0 лежит в пределах 0.4–0.03 s (кривые 1–3 на рис. 3), в то время как для прижимного микроконтакта $\tau_0 \sim 6 \cdot 10^{-4}$ s.

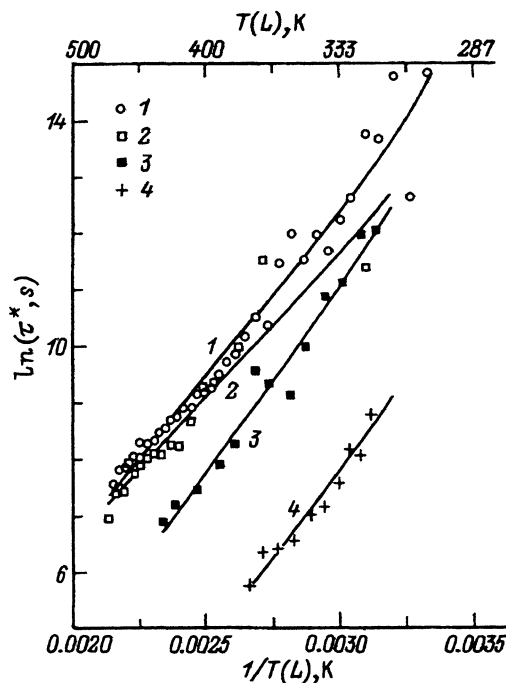


Рис. 3. Характерное время кристаллизации a -GaSb как функция температуры в окрестности потенциального зонда.

Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет с различными параметрами. E_a (meV) и τ_0 (s): 1 — 404 и 0.4, 2 — 382 и 0.3, 3 — 500 и 0.03, 4 — 456 и $6 \cdot 10^{-4}$.

Необходимо подчеркнуть, что после каждого опыта по кристаллизации микроконтакта интегральное сопротивление образца, измеренное по стандартной четырехзондовой схеме, оставалось неизменным. Этот результат показывает, что в рассматриваемом случае фазовые превращения происходят именно в приконтактной области, в то время как образец в целом остается в аморфном состоянии.

Полученные в настоящей работе характеристики процесса кристаллизации a -GaSb (рис. 2, 3) позволяют сделать несколько важных выводов. Во-первых, кристаллизация в окрестности микроконтакта происходит в том же интервале температур, что и при квазиравновесном пошаговом отжиге [5,6]. Во-вторых, энергия активации для кристаллизации микроконтакта составляет $E_a \sim 0.4 \text{ eV}$, в то время как стандартная методика дает $E_a = 1.2\text{--}1.4 \text{ eV}$ [5,6]. Расхождение имеет место и для предэкспоненциального множителя τ_0 : для микроконтакта $\tau_0 \sim 0.1\text{--}0.01 \text{ s}$, а в случае изотермического пошагового отжига $\tau_0 \sim 10^{-13} \text{ s}$ [5,6].

Таким образом, в случае микроконтакта кристаллизационные характеристики E_a и τ_0 существенно изменяются по сравнению с их равновесными значениями, и, следовательно, воздействие высокой плотности тока через микроконтакт не сводится только к сильному локальному разогреву среды.

Возможная причина наблюдаемой аномалии может, по-видимому, быть связана с локальным возбуждением не только фононной, но и электронной подсистемы. Известно, что возбуждение электронной подсистемы может приводить к возникновению режима аномальной диффузии [7,8] с пониженной или даже нулевой энергией активации. С этим предположением согласуется не только уменьшение параметра E_a , но и увеличение параметра τ_0 и соответствующее ему уменьшение характерной частоты атомных движений в микроконтактном эксперименте, которое следует связать с возникновением режима аномальной диффузии на большие расстояния [9].

Другой возможной причиной расхождения кристаллизационных характеристик может являться наличие различных метастабильных фаз у a -GaSb, обладающих различными параметрами τ_0 и E_a , что не учитывалось при выводе формул (16)–(19), использованных для анализа экспериментальных данных. С учетом единого характера кривой $\tau(T(L))$ (рис. 3), хорошо описываемой двумя подгоночными параметрами во всем температурном интервале, такая возможность представляется нам маловероятной. Более подробное изучение этого вопроса является предметом дальнейших исследований.

Суммируя результаты настоящей работы, можно отметить, что исследование свойств микроконтакта металл–аморфный полупроводник позволяет получить информацию о метастабильных свойствах аморфного материала и релаксационных процессах, возникающих при сильном локальном возбуждении. Важным преимуществом такой методики является то обстоятельство, что необратимые изменения происходят только в приконтактной области, в то время как основная часть образца остается в аморфном состоянии.

Данная работа была выполнена при поддержке межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры», а также в рамках совместного проекта Института общей физики РАН и Кларендонской лаборатории Оксфордского университета при поддержке Королевского Общества (Великобритания).

Список литературы

- [1] Янсон И.К. ЖЭТФ **66**, 3, 1035 (1974).
- [2] Янсон И.К. ФНТ **9**, 7, 676 (1983).
- [3] Янсон И.К., Шкляревский О.И. ФНТ **12**, 9, 899 (1986).
- [4] Хольм Р. Электрические контакты. М. (1961). 464 с.
- [5] Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Случанко Н.Е., Ляпин А.Г. УФН **164**, 2, 195 (1994).
- [6] Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Шарамбеян М.С. ЖЭТФ **104**, 1(7), 2388 (1993).
- [7] Джафаров Т.Д. Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. М. (1991). 184 с.
- [8] Pirogov F.V., J. Non-Cryst. Sol. **144**, 76 (1989).
- [9] Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М. (1978). Ч. 1. 806 с.