

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОБЪЕМНЫХ ОБРАЗЦОВ АМОРФНОГО АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ

Демишев С. В., Косичкин Ю. В., Ларчев В. И., Ляпин А. Г.,
Попова С. В., Скродкая Г. Г., Случанко Н. Е.

По временным и температурным зависимостям удельного сопротивления у объемных образцов a -GaSb определена температура кристаллизации $T_c = 340$ К и впервые рассчитана энергия активации роста кристаллитов $\Delta E = 116$ кДж/моль. Проведено сопоставление полученных результатов с данными дифференциального термического анализа. Исследованы процессы структурной релаксации; показано, что наряду со специфическими особенностями релаксации аморфных образцов имеет общие черты с отжигом дефектов в кристаллическом образце.

1. *Введение.* Недавно [1] была разработана методика синтеза объемных аморфных образцов тетраэдрического полупроводника GaSb, заключающаяся в закалке расплава в условиях высокого давления. Этим способом удается получать не только полностью аморфный полупроводник a -GaSb, но и образцы, представляющие собой смесь аморфной и кристаллической фаз $(a\text{-GaSb})_x(k\text{-GaSb})_{1-x}$, причем параметр x в зависимости от условий синтеза можно изменять в широких пределах: $0 \leq x \leq 1$ [2].

Для a -GaSb в литературе имеются данные относительно температуры кристаллизации T_c , определявшейся с помощью методик, использующих сканирование по температуре. В случае объемных образцов методом дифференциального термического анализа (ДТА) было получено значение $T_c \approx 440$ К при скорости сканирования $v = 16$ К/мин [3], а для пленок измерение электропроводности дало величину $T_c \approx 453$ К ($v = 1$ К/мин) [4]. В работе [3] была определена также теплота кристаллизации для объемных образцов a -GaSb $\Delta H_c \approx 9$ кДж/моль.

В настоящее время отсутствуют сведения о кинетике процессов кристаллизации как пленочных, так и объемных образцов a -GaSb. Кроме того, для понимания природы аморфной фазы у $(a\text{-GaSb})_x(k\text{-GaSb})_{1-x}$ существенное значение могут иметь данные по релаксационным процессам в исследуемой системе, характеризующим область устойчивости аморфного состояния. Поэтому цель настоящей работы заключалась в изучении кинетики процессов структурной релаксации ($T < T_c$) и кристаллизации ($T > T_c$).

2. *Методика эксперимента.* Для исследования релаксационных и кристаллизационных явлений в аморфных твердых телах используются как прямые структурные методы, так и косвенные, основанные на измерении какой-либо макроскопической характеристики системы, например электропроводности или намагниченности [4-8]. Применительно к a -GaSb удобным параметром оказывается удельное сопротивление ρ , поскольку, как было показано ранее [2], варьирование x приводит к сильному изменению величины ρ и индуцирует при $x = x_c \approx 0.4$ переход металл-изолятор.

Чтобы избежать обычных трудностей, возникающих при определении энергии активации процесса кристаллизации ΔE косвенными методами, когда наблюдаемая величина ΔE оказывается комбинацией существенно различающихся энергий активации зародышеобразования ΔE_n и роста кристаллов ΔE [6],

для исследования были выбраны образцы $(\alpha\text{-GaSb})_x(k\text{-GaSb})_{1-x}$ с $x \approx 0.2-0.3$, содержащие достаточное число кристаллитов (методика нахождения x подробно описана в [2]). Для этого диапазона концентраций можно ожидать, что изменение ρ будет определяться не только изменением содержания аморфной фазы, но и активацией этого процесса, которая будет задаваться главным образом характерной энергией роста кристаллитов и $\Delta E \approx \Delta E_g$.

В настоящей работе мы исследовали временные зависимости удельного сопротивления при различных температурах $\rho(t, T)$ в диапазоне 270—450 К. При измерениях образец вначале быстро за время $t \ll \tau$ (τ — характерное время процесса релаксации или кристаллизации) нагревался до температуры $T = T_i$, которая затем стабилизировалась с точностью, лучшей, чем 0.1 К.

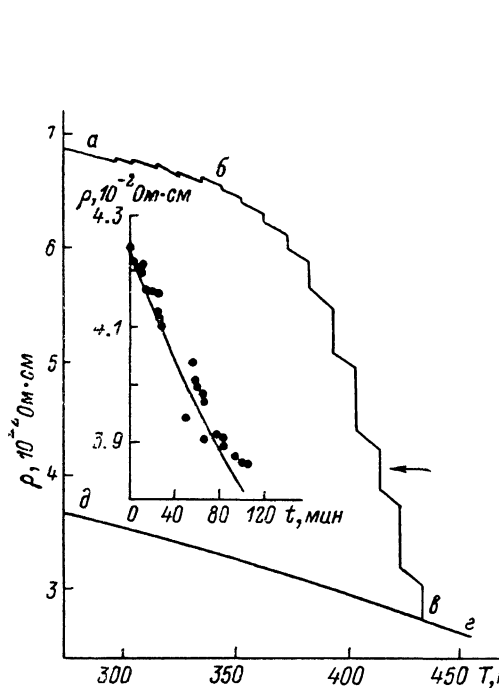


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления в режиме пошаговой кристаллизации (образец 1).

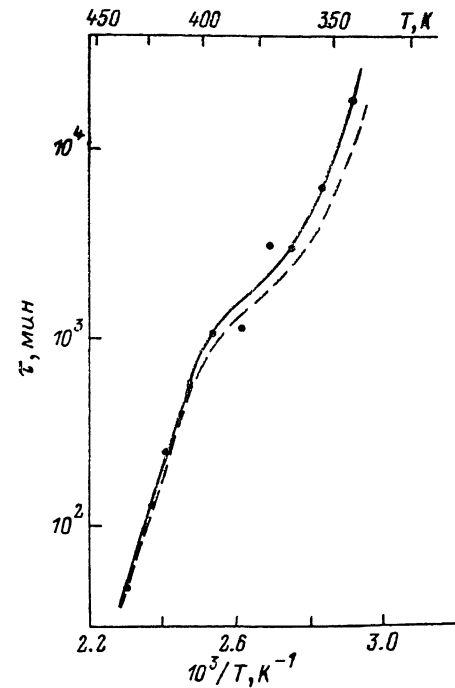


Рис. 2. Мгновенное время в пределе $t \rightarrow 0$ как функция температуры в области кристаллизации (образец 1).

после чего регистрировалась временная зависимость $\rho(t, T_i)$. Затем температура вновь быстро изменялась $T_{i+1} = T_i + \Delta T$, и цикл измерений повторялся. Характерная величина шага по температуре составляла $\Delta T \approx 10$ К.

3. Кристаллизация объемных образцов аморфного антимонида галлия. Типичные результаты опыта, проведенного по описанной выше методике пошаговой кристаллизации, показаны на рис. 1. Вначале (рис. 1, участок а—б) изотермическая выдержка приводит к возрастанию удельного сопротивления со временем, характерному для структурной релаксации в аморфных полупроводниках группы $A^{III}B^V$, а также в кремнии и германии [4, 5]. Дальнейшее увеличение температуры (рис. 1, б—в) приводит к кристаллизации, сопровождающейся уменьшением ρ [вертикальные участки графика $\rho(T)$ соответствуют моментам регистрации временных зависимостей]. Данные рис. 1 позволяют оценить температуру кристаллизации: $T_c \approx 340$ К. Это значение существенно (на 100—110 К) меньше величин, полученных ранее для пленок и объемных образцов $\alpha\text{-GaSb}$.

После того как кристаллизация заканчивается, зависимость ρ от T задается кривой г—д (рис. 1), а изотермическая выдержка приводит лишь к слабому уменьшению проводимости, обусловленному, по-видимому, отжигом дефектов.

В кристаллизационной области (рис. 1, б—е) при $T = \text{const}$ временная зависимость удельного сопротивления определяется изменением содержания аморфной фазы x

$$\rho(x, t) = \rho(x(t)) = \rho(x_0) + \frac{\partial \rho}{\partial x} \Big|_{x=x_0} (x(t) - x_0) + \dots \quad (1)$$

Здесь $x_0 = x(0)$. Введем также обозначения

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \rho(x, t) = \lim_{x \rightarrow 0} \rho(x) = \rho_{\infty}(T), \quad (2)$$

$$\Delta \rho(t, T) = \rho(x(t), T) - \rho_{\infty}(T). \quad (3)$$

Функция $\rho_{\infty}(T)$ описывает значения удельного сопротивления, к которым при данной температуре релаксирует электропроводность образца после полной кристаллизации, и в нашем случае ее естественно отождествить с кривой $g - \theta$ на рис. 1.

Данные $\rho(t)$ (см. вставку на рис. 1) показывают, что в области кристаллизации $\Delta \dot{\rho}(t=0) \neq 0$, и поэтому можно ввести мгновенное время

$$\tau = \tau_p(0) = -(\Delta \rho / \Delta \dot{\rho})|_{t=0}, \quad (4)$$

характеризующее кинетику процесса кристаллизации, строго говоря, более корректно рассмотреть мгновенное время $\tau_x(0)$, связанное с изменением x : $\tau_x(0) = -(x/\dot{x})|_{t=0}$. Из формул (1)–(4) следует, что τ_x и τ_p пропорциональны:

$$\tau_p(0) = \tau_x(0) [\rho(x_0, T) - \rho_{\infty}(T)] / \left(x_0 \frac{\partial \rho}{\partial x} \Big|_{x=x_0} \right). \quad (5)$$

Если в разложении (1) ограничиться линейным по x членом, то $\tau_p(0) \equiv \tau_x(0)$. Такое ограничение возможно лишь в пределе малых концентраций x , что дает дополнительный аргумент в пользу выбора образцов с исходной концентрацией $x = 0.2 - 0.3$ для исследования кинетики кристаллизации по кривым $\rho(t, T)$.

Расчитанные по формуле (4) значения τ при различных температурах показаны на рис. 2. Видно, что кривая $\tau(t)$ носит сложный неаррениусовский характер, а выход на активационную зависимость

$$\tau(T) = \tau_{\infty} e^{\Delta E/kT} \quad (6)$$

с параметрами $\Delta E = 1.2$ эВ (116 кДж/моль) и $\tau_{\infty} = 3.4 \cdot 10^{-11}$ с осуществляется при $T \geq 400$ К.

4. *Обсуждение результатов.* В феноменологической теории массовой кристаллизации, успешно применявшейся ранее [7] для описания изменения концентрации аморфной фазы во времени, функция $x(t)$ дается выражением

$$x(t) = x(0) \exp \left(-\Gamma \int_0^t v(t') dt' \right), \quad (7)$$

где $\Gamma(T)$ — скорость образования зародышей кристаллической фазы, $v(t)$ — объем зародыша. В стандартной теории

$$v(t) \sim t^{\alpha}, \quad (8)$$

причем параметр α либо совпадает с размерностью роста d , либо равен $d/2$ в случае диффузионного механизма роста [7].

Из формул (7) и (8) следует, что для любой размерности роста справедливы соотношения $\dot{x}(0) = 0$, а следовательно, и $\Delta \dot{\rho}(t=0) = 0$. Этот результат противоречит экспериментальным данным (рис. 1), согласно которым в кристаллизационной области $\Delta \dot{\rho}(t=0) \neq 0$.

Тем не менее, по нашему мнению, и в случае $(a\text{-GaSb})_x(k\text{-GaSb})_{1-x}$ можно воспользоваться формулой (7), учитывая, что для смеси аморфной и кристаллической фаз имеется достаточное число кристаллитов и $v(t=0) = v_0 \neq 0$. Тогда $\tau_x(0) = (\Gamma v_0)^{-1}$ и для оценки $x(t)$ можно принять

$$x(t) \approx x(0) e^{-t/\tau_x(0)}. \quad (9)$$

Параметр Γ в выражении для $\tau_x(0)$ приобретает смысл вероятности начала активационного роста кристаллита.

Временная зависимость $\rho(t, T)$ при $T = \text{const}$, соответствующая (9) и условию $\tau_x(0) = \tau_\rho(0) = \tau$, записывается в виде

$$\rho(t, T) = \Delta\rho(0, T) e^{-t/\tau} + \rho_\infty(T). \quad (10)$$

Сопоставление выражения (10) с экспериментом показано на вставке к рис. 1 [точки — экспериментальные значения ρ для участка, отмеченного стрелкой, сплошная линия — расчет по формуле (10)]. Видно, что, несмотря на приближенный характер, зависимость (10) хорошо описывает наши экспериментальные данные. Таким образом, отклонение кривой $\tau(T)$ в координатах $\lg \tau = f(1/T)$ от линейного закона нельзя связать с необходимостью учета высших членов разложения (1), которые приводят к нарушению справедливости условия $\tau_x(0) = \tau_\rho(0)$ и формулы (10).

Другая возможная причина неаррениусовского поведения $\tau(T)$ в области $T \leq 400$ К может быть связана со спецификой выбранного экспериментального метода, для которого при каждой $T = T_i$ образец в начальный момент времени характеризуется различным содержанием аморфной фазы. Так как в рассматриваемой модели $\tau \sim \nu_0^{-1} \sim (1-x_0)^{-1}$, то спрямления зависимости $\tau(T)$ следовало бы ожидать в координатах $\lg \tau + \Delta = f(1/T)$, где $\Delta = \lg(1-x_0(T))$.

Функция $\lg \tau + \Delta$, рассчитанная в линейном приближении (1) из данных $\rho(T)$ (рис. 1) для начального значения $x=0.3$, представлена на рис. 2 штриховой линией. Как следует из рисунка, учет поправки Δ не приводит к существенному изменению формы кривой $\tau(T)$, а также дает практически те же значения ΔE и τ_∞ в формуле (6).

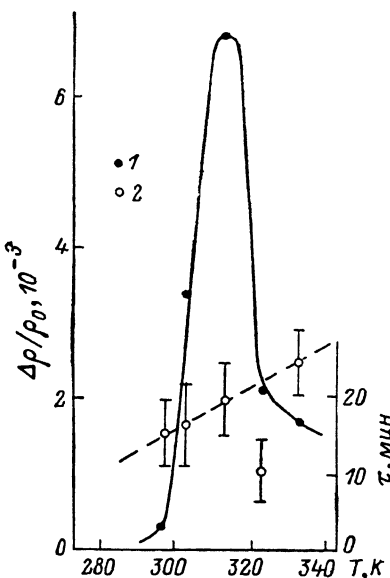


Рис. 3. Параметры в формуле (12), описывающие релаксацию в области стабильности аморфной фазы (образец 1).

1 — $\Delta\rho(T)$, 2 — $\tau(T)$.

Наблюдаемые аномалии $\tau(T)$ затруднительно связать и с зародышеобразованием. Согласно литературным данным [5, 6], в случае тетраэдрических аморфных полупроводников *a*-Si и *a*-Ge справедливо соотношение $\Delta E_n \approx 2\Delta E_g$, причем для *a*-Si $\Delta E_n = 4.9$ эВ (470 кДж/моль), а для *a*-Ge $\Delta E_n \approx 2.6$ эВ (250 кДж/моль). Если предположить, что и для *a*-GaSb по аналогии $\Delta E_n > \Delta E_g$ и при $T \leq 400$ К, несмотря на большую концентрацию кристаллической фазы, $\Delta E \approx \Delta E_n$, то должно было бы наблюдаться отклонение вверх от аррениусовской прямой при понижении температуры, что противоречит эксперименту (рис. 2).

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что в области сравнительно низких температур ($T \leq 400$ К) атомные движения у *a*-GaSb, по-видимому, носят достаточно сложный характер и не могут быть описаны в предположении простого активационного роста кристаллитов. Природа и характер таких движений остаются неясными. При этом для $T \geq 400$ К наблюдаемый процесс кристаллизации определяется условием $\Delta E = \Delta E_g$. Отметим, что найденное значение ΔE для *a*-GaSb очень близко к соответствующему значению для *a*-Ge, для которого $\Delta E_g \approx 1.3$ эВ (125 кДж/моль) [5, 6].

Рассмотрим теперь вопрос о причине различия T_c в наших экспериментах и опытах по ДТА [8]. Прежде всего необходимо учесть, что процедура определения T_c в методе ДТА в достаточной степени произвольна и этим способом более надежно определяется температура экзотермического максимума на термо-

граммах T_m , составляющая для $a\text{-GaSb}$ $T_m^{\text{эксп}}=480$ К при скорости сканирования 16 К/мин [3].

Результаты настоящей работы позволяют произвести независимую оценку величины T_m . С этой целью мы воспользовались формулами (9) и (6), которые вместе с выражением

$$T = T_0 + vt \quad (11)$$

определяют временную зависимость $x(t)$ для ДТА (здесь T_0 — начальная температура в цикле сканирования). Так как амплитуда тепловыделения в ДТА методике определяется скоростью изменения содержания аморфной фазы, то расчет T_m сводится к отысканию максимума производной x . Для экспериментальной погрешности параметров ΔE и τ_∞ в формуле (6) и $T_0=293$ К значение T_m составило $T_m^{\text{теор}} = (460 \pm 4)$ К. Эта величина соответствует относительной ошибке $(T_m^{\text{эксп}} - T_m^{\text{теор}})/(T_0 - T_m^{\text{эксп}}) \approx 10\%$, и, учитывая приближенный характер модели, в которой мы пренебрегли сложной зависимостью $\tau(T)$ (рис. 2), согласие с экспериментом по ДТА следует считать более чем удовлетворительным.

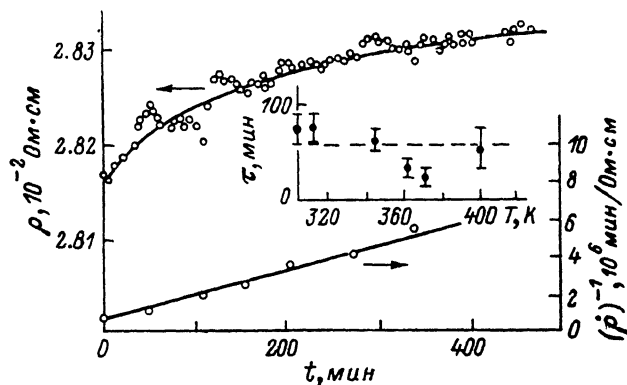


Рис. 4. Временная зависимость удельного сопротивления для кристаллизованного образца при $T=300$ К.

На вставке приведены данные $\tau(T)$ (образец 2).

Расчет показывает, что при уменьшении скорости сканирования v параметры T_m и T_c также уменьшаются и, следовательно, определенное в настоящей работе значение T_c должно быть меньше, чем в методиках, использующих сканирование по температуре [3, 4], что и наблюдается экспериментально.

5. *Релаксация электропроводности у $(a\text{-GaSb})_x(k\text{-GaSb})_{1-x}$.* Экспериментальные временные зависимости удельного сопротивления в области стабильности аморфной фазы (рис. 1, $a-b$) могут быть хорошо аппроксимированы известной формулой

$$\rho(t) = \rho_0 + \Delta\rho \ln(t/\tau + 1), \quad (12)$$

с успехом применявшейся ранее для описания релаксации в различных аморфных материалах [5, 8]. Значения параметров $\Delta\rho$ и τ в формуле (12) приведены на рис. 3. Видно, что амплитуда $\Delta\rho/\rho_0$ меняется в интервале $10^{-2}-10^{-3}$ и зависит от температуры немонотонным образом, достигая максимума при $T \approx 310$ К (в исследуемой области температур $\rho_0 \approx \text{const}$), а характерное время релаксации τ при повышении температуры слабо растет.

Наблюдаемую зависимость $\Delta\rho(T)$ можно объяснить, если принять во внимание, что образцы исследовались после длительной выдержки при комнатной температуре. При $T \sim 300$ К происходит лишь остаточная релаксация элементов структуры аморфной сетки и $\Delta\rho$ невелико. Увеличение температуры приводит к тому, что в релаксационных процессах начинают принимать участие новые структурные единицы и амплитуда $\Delta\rho$ быстро возрастает (рис. 3). Последующее уменьшение $\Delta\rho$ может быть связано как с тем, что релаксация уже практически полностью прошла при предыдущих температурах, так и с подавле-

нием роста ρ начинающимися процессами кристаллизации, в которых удельное сопротивление уменьшается.

Отметим, что исследуемые образцы представляют собой смесь аморфной и кристаллической фаз, причем кристаллическая фаза в силу условий синтеза (быстрая закалка расплава в условиях высокого давления) содержит достаточное количество дефектов, которые также могут отжигаться. Для изучения этого вопроса мы исследовали временные зависимости $\rho(t)$ для кристаллизованного образца.

Оказалось (рис. 4), что данные $\rho(t)$ описываются тем же логарифмическим законом релаксации (12), что и в случае аморфного образца. Справедливость формулы (12) проверялась перестроением экспериментальной кривой $\rho(t)$, соответствующим образом сглаженной, в спрямляющих координатах $(\dot{\rho})^{-1} = f(t)$ (рис. 4).

Найдено, что постоянная времени почти не зависит от температуры (см. вставку на рис. 4) и несколько больше, чем для аморфного образца.

Другое отличие заключается в том, что амплитуда эффекта не обнаруживает немонотонного поведения и остается практически постоянной в интервале температур 300—450 К, где $\Delta\rho/\rho_0 \sim 3 \cdot 10^{-3}$. Подчеркнем, что и в аморфном, и в кристаллическом образцах, несмотря на различную функциональную зависимость, амплитуда релаксационного изменения ρ оказывается близкой по порядку величины.

Таким образом, наряду со специфическими особенностями у аморфных и кристаллических образцов имеются и общие черты релаксационных процессов. Этот факт указывает на то, что в ряде случаев дефекты аморфной и кристаллической фаз в GaSb могут иметь общие природу и характеристики, согласно подходу, связывающему дефекты в твердых телах с локальными напряжениями [9]. Однако для корректного определения дефекта в системе $(\alpha\text{-GaSb})_x(k\text{-GaSb})_{1-x}$ требуется проведение дополнительных исследований.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ларчев В. И., Мельник Н. Н., Попова С. В., Скродкая Г. Г., Таленский О. Н. — Кр. сообщ. по физике ФИ АН СССР, 1985, № 1, с. 7—10.
- [2] Александрова М. М., Демишев С. В., Косичкин Ю. В., Ларчев В. И., Попова С. В., Скродкая Г. Г. — Письма ЖЭТФ, 1986, т. 43, в. 4, с. 182—184.
- [3] Aleksandrova M. M., Blank V. D., Larchev V. I., Popova S. V., Skrotskaya G. G. — Phys. St. Sol. (a), 1985, v. 91, N 2, p. K5—K8.
- [4] Naidu B. S., Sharma A. K., Sastry D. V. K., Syamalamba Y., Reddy P. J. — J. Non-Cryst. Sol., 1980, v. 42, N 1-3, p. 637—652.
- [5] Theye M. L., Gheorghiu A., Gandais M., Fisson S. — J. Non-Cryst. Sol., 1980, v. 37, N 1-3, p. 301—323.
- [6] Köster U. — Phys. St. Sol. (a), 1978, v. 48, N 2, p. 313—321.
- [7] Wolfus Y., Yeshurum Y., Felner T., Wolny J. — Sol. St. Commun., 1987, v. 61, N 9, p. 519—521.
- [8] Egami T. — J. Mat. Sci., 1978, v. 13, N 12, p. 2587—2599.
- [9] Egami T., Maeda K., Vitek V. — Phil. Mag. A, 1980, v. 41, N 6, p. 883—901.

Институт общей физики АН СССР
Институт физики высоких давлений
им. Л. Ф. Верецагина АН СССР
Москва

Получена 8.02.1988
Принята к печати 13.04.1988