

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Аморфные полупроводники, синтезированные закалкой под давлением

С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Н.Е. Случанко, А.Г. Ляпин

Аморфные полупроводники, синтезированные закалкой в условиях высокого давления (АПВД), рассматриваются, как сравнительно новый класс физических объектов, перспективный с точки зрения выяснения механизмов твердофазной аморфизации, проверки моделей эффективной среды, масштабной теории и теории протекания. Причины возникновения многокомпонентных систем, индуцированная аморфизацией сверхпроводимость, область стабильности метастабильных фаз и влияние легирования на физические свойства тетраэдрических аморфных полупроводников исследуются с привлечением широкого набора экспериментальных методов, позволяющих установить взаимосвязь и последовательность фазовых превращений в АПВД при изменении физических параметров.

PACS numbers: 72.80. N

Содержание

Введение (195).

1. Методы твердофазной аморфизации и аморфные полупроводники, синтезируемые в условиях высокого давления (196).

1.1. История вопроса. 1.2. Аморфизация при фазовых переходах в условиях высокого давления.

2. Теоретические аспекты описания кинетических характеристик неоднородных сред (200).

2.1. Проводимость. 2.2. Коэффициенты Холла и Зеебека. 2.3. Область применимости моделей многокомпонентных сред.

3. Переходы металл — изолятор в тетраэдрических аморфных полупроводниках, синтезированных под давлением (203).

3.1. Переход металл—изолятор в сплавах Cd—Sb, Zn—Sb и Al—Ge при аморфизации из фазы высокого давления. 3.2. ПМИ в а-GaSb, синтезированном закалкой под давлением. 3.3. Переходы металл—изолятор в системе а-GaSb:Cu. 3.4. Переходы металл—изолятор в системе а-GaSb:Ge.

4. Кристаллизация метастабильных фаз объемного аморфного антимона галлия (216).

4.1. Изменение структуры а-GaSb в процессе кристаллизации. 4.2. Область стабильности и кинетика фазовых превращений метастабильных фаз в а-GaSb.

5. Метастабильная сверхпроводимость в аморфном антимониде галлия (221).

5.1. Кристаллизация и сверхпроводимость в а-GaSb. 5.2. Изменение сверхпроводящих свойств в системе а-GaSb:Ge. 5.3. Критиче-

ское поведение проводимости среды, содержащей сверхпроводящие включения. 5.4. Сверхпроводимость в эпитаксиальных слоях GaAs.

Заключение (227).

Список литературы (227).

Введение

Исследование физических свойств аморфных полупроводников представляет собой одно из магистральных направлений в современной физике конденсированного состояния. Около 15 лет назад появились классические монографии, которые в значительной степени определили облик этой области исследований; (см., например, "Аморфные полупроводники" (под ред. Бродски М.), М., Мир, 1982). Однако и тогда, и вплоть до последнего времени такие аморфные полупроводники, как кремний, германий, полупроводники группы A^3B^5 , были доступны исключительно в виде пленок, а объемные аморфные материалы данной группы были практически неизвестны научному сообществу; более того, получение таких материалов считалось принципиально невозможным. В качестве альтернативы традиционным аморфным материалам могут быть рассмотрены материалы, синтезируемые путем твердофазной аморфизации. Среди различных методов твердофазной аморфизации мы рассмотрим методику, использующую для синтеза аморфных образцов высокое давление и позволяющую решить "неразрешимую" задачу получения объемных аморфных алмазоподобных полупроводников.

Метод синтеза аморфных полупроводников, использующий высокое давление, который наряду с исследованием физических свойств такого рода объектов составляет предмет настоящего обзора, нельзя отнести к совершенно новым. Первое сообщение об успешном получении объемного аморфного полупроводника группы A^3B^5 -GaSb появилось еще в 1965 г. в пионерской работе Мак-Дональда с соавторами [1], где была при-

С.В. Демишев, Ю.В. Косичкин, Н.Е. Случанко. Институт общей физики РАН, 117942, Москва, ул. Вавилова, 38
E-mail: demis@smp.gpi.msk.su

А.Г. Ляпин. Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Московская обл.

Статья поступила 21 октября 1993 г.

менена закалка метастабильной фазы высокого давления (ФВД) GaSb II к азотной температуре, причем последующий отогрев при $p = 1$ атм приводил к аморфизации образца. Позднее в работах Понятовского с соавторами [2—5] на примере полупроводников системы ZnSb—CdSb была не только продемонстрирована возможность получения объемных аморфных материалов в условиях высокого давления, но и впервые были измерены их электрофизические характеристики. Почему же до недавнего времени направление, заданное результатами работ [1—5], находилось вне сферы интересов научного сообщества, занимающегося физикой аморфных полупроводников? В качестве возможной причины следует указать, во-первых, что эффект аморфизации в работах [1—5] или изучался исключительно с точки зрения фазовых превращений в условиях высокого давления, или представлял собой своего рода побочный результат более широкого исследования фазовых переходов под давлением. Такая "вторичность" результатов по аморфизации в условиях высокого давления делала их по преимуществу научным курьезом. Во-вторых, интенсивное развитие различных методов так называемой твердофазной аморфизации (ТФА), частным случаем которой является закалка в условиях высокого давления [1—5], относится к началу 80-х годов, и важность указанного направления исследований начинает осознаваться лишь спустя 20 лет после появления работы [1]. В-третьих, упомянем чисто методические трудности, связанные с одновременным использованием высоких давлений и криогенных температур. К настоящему времени начинает складываться понимание того факта, что ТФА под действием высокого давления по отношению к другим методам ТФА носит модельный характер [6], и анализ структуры и свойств аморфных полупроводников, синтезированных в условиях высокого давления (АПВД), способствует выяснению как фундаментальных механизмов твердофазной аморфизации, так и особенностей поведения сложных многофазных систем. При этом включения субмикронного размера, образующиеся в процессе синтеза метастабильных фаз, как представляется, оказывают в ряде случаев определяющее воздействие не только на свойства аморфной матрицы, но также и на кристаллических фаз двойных и тройных соединений.

В первом разделе обсуждаются существующие модификации схемы синтеза АПВД и используемые для описания ТФА феноменологические модели. Раздел 2 посвящен теоретическому описанию электрофизических характеристик неоднородных сред. В разделе 3 приводится анализ экспериментальных результатов, посвященных проблематике переходов металл—изолятор в АПВД при синтезе, легировании, аморфизации и кристаллизации. Результаты этого раздела составляют основу для программы исследований природы многофазности в АПВД a-GaSb. Этому посвящены следующие разделы, в которых анализируется процесс кристаллизации метастабильных фаз в a-GaSb (раздел 4) и метастабильная сверхпроводимость (раздел 5).

1. Методы твердофазной аморфизации и аморфные полупроводники, синтезируемые в условиях высокого давления

1.1. История вопроса

Под твердофазной аморфизацией принято понимать группу методов, не требующих для получения аморф-

ного материала закалки жидкости или осаждения на холодную подложку. Поэтому методы ТФА являются альтернативными по отношению к стандартным технологиям [7—9], используемых для получения аморфных полупроводников, например a-Si. В эту группу принято включать твердофазные реакции [10, 11], механическое сплавление [12—14], аморфизацию при облучении или ионной имплантации [15, 16], гидрирование [17], а также фазовые переходы в условиях высокого давления [18—28].

Из литературных данных [10—14] следует, что твердофазные реакции и механическое сплавление позволяют осуществить ТФА в случае бинарных металлических сплавов или интерметаллических соединений. Гидрирование также ограничено областью специфических соединений, способных эффективно поглощать водород [17]. Таким образом, на долю полупроводников остаются лишь ионная имплантация и фазовые переходы в условиях высокого давления. Первая из этих методик позволяет получать только тонкопленочные объекты с толщиной аморфного слоя порядка нескольких микрон [15].

Поскольку целью нашего исследования являются объемные тетраэдрические полупроводники, единственным из методов ТФА, которые пригодны для решения экспериментальной задачи синтеза этих материалов, остаются фазовые переходы в условиях высокого давления [1—5, 29, 18—28]. Далее, мы подробно проанализируем существующие представления об этом механизме ТФА. Отметим, что с помощью высокого давления удастся синтезировать не только аморфные полупроводники, но и аморфные металлы [29—30]. Явление ТФА при фазовом переходе в условиях высокого давления может проявляться как при увеличении давления p , так и при возвращении фазы высокого давления к нормальным температуре T и давлению p . В первом случае увеличение p при $T = \text{const}$ приводит к тому, что исходная упорядоченная фаза (стабильная при $p = 1$ атм) в области $p > p_{cr}$ переходит не в упорядоченную ФВД ($p_{cr}(T)$ — точка фазового перехода), а в разупорядоченную аморфную структуру со структурой ближнего порядка, подобной ФВД [31—35]. Во втором случае упорядоченная кристаллическая ФВД, стабильная при $p > p_{cr}(T)$, переходит при возвращении к нормальным условиям в аморфную фазу со структурой ближнего порядка, подобной структуре исходной ($p = 1$ атм) фазы. ФВД таких полупроводников, как кремний, германий, соединения группы A^3B^5 , представляет собой металл [6, 19] с координационным числом $Z = 6$, существенно отличающийся по своим характеристикам от исходной тетраэдрической полупроводниковой фазы с $Z = 4$. Следовательно, для получения объемных образцов АПВД необходимо использовать схему ТФА, заключающуюся в фазовом переходе ФВД (металл) \rightarrow аморфный полупроводник.

В историческом аспекте первые наблюдения ТФА при релаксации метастабильной при нормальных условиях фазы высокого давления были выполнены Стишовым в 1961 г. [36] при изучении фазовых превращений в кварце. Было обнаружено, что нагревание стишовита (метастабильная ФВД) при $p = 1$ атм не приводило сразу к переходу стишовит—кварц, а вначале наблюдался переход в разупорядоченную фазу. Однако в то время данное направление работ (связанное с ТФА) не получило развития, хотя позднее переход стишовит — аморфный SiO_2 интенсивно исследовался рядом авторов (см., например, [36]). В ранних работах [1—5] феномен ТФА

далеко не всегда интерпретировался, как достижение аморфного состояния. Например, аморфизация антимионид цинка фактически наблюдалась уже в первой работе Понятовского с соавторами [2], однако тогда авторы предполагали, что наблюдавшаяся разупорядоченная фаза представляет собой не аморфный антимионид цинка, а некоторую "тонкую структуру", возникающую в результате диссоциации ZnSb . Правильная интерпретация явления ТФА в системе $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Sb}$ была дана в работе [5], где были впервые определены электрофизические характеристики данных АПВД. Было обнаружено, что для $\alpha\text{-ZnSb}$ проводимость следует активационному закону $\sigma \propto \exp(-E_a/k_B T)$ с энергией активации $E_a = 0,21$ эВ, величина холловской подвижности μ не превышает $\mu \sim 5 \text{ см}^2 (\text{Вс})^{-1}$, а знак термо-э.д.с. соответствует материалу р-типа. "Новейшая история" АПВД, стабильных при $T = 300 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$, берет свое начало с работы Мишимы с соавторами [31] (1984 г.), где на примере льда была предложена модель ТФА и на ее основе рассмотрена возможность аморфизации различных материалов, в том числе, тетраэдрических полупроводников. Знаменательно, что годом раньше была открыта ТФА при твердофазных реакциях и механическом сплавлении [10, 12]. Работа [31] инициировала появление многочисленных публикаций по проблеме ТФА через фазу высокого давления, число которых продолжает возрастать год от года.

В 1985 г. Попова с соавторами [18] сообщила о ТФА антимолибдита галлия методом "закалки расплава в условиях высокого давления". Авторы [18] предполагали, что в условиях быстрой (со скоростью $10\text{--}10^3$ К/с) закалки расплава при $p = 90$ кбар образуется металлическое стекло со структурой ближнего порядка, аналогичной металлической ФВД (GaSb II). При уменьшении давления до значения $p = 1$ атм при $T = 300$ К металлическое стекло превращалось в тетраэдрическую аморфную фазу. Более поздние работы (см., например, [23]) не подтвердили этого предположения; так же как и в первой работе [1], образование аморфной фазы a-GaSb происходило в результате фазового превращения GaSb II \rightarrow a-GaSb. Существенно, что в отличие от остальных известных к тому времени работ процесс ТФА, использованный в [18], не требовал криогенных температур для закалки ФВД, что облегчило синтез и повысило доступность образцов a-GaSb для физических исследований. В этом же году Демишев с соавторами положили начало исследованиям электрофизических свойств a-GaSb [37].

В 1987 г. Понятовский и Баркалов с соавторами начали новый цикл работ [20—27] по исследованию ТФА при фазовых переходах в системах Al-Ge, Zn-Sb, Cd-Sb. Особое внимание было обращено на термодинамику фазового превращения ФВД → аморфный полупроводник, а также на изменение электропроводности образца в процессе ТФА. Этот цикл исследований был обобщен в недавнем обзоре [6]. Мы видим, что вплоть до 1987 г. круг известных АПВД практически не расширился по сравнению с работами 1965—1977 гг. и ограничился системами Ga-Sb, Zn-Sb, Cb-Sb и Al-Ge. Однако прогресс в области исследования этих АПВД стимулировал поиски новых тетраэдрических полупроводников, получаемых методом ТФА. В 1988 г. появилось сообщение Клarka с соавторами [38] о получении a-Ge и a-Si с помощью алмазного индентера. Толщина образцов АПВД при этом составляла ~ 100 мкм, причем аморфизация достигалась лишь в окрестности центра алмазной

иглы. Очевидно, что такие образцы представляли собой лишь лабораторный курьез, практически непригодный для серьезных исследований. Аналогичная ситуация имела место и для другого промышленного полупроводника — арсенида галлия. Вохра с соавторами [39] использовали для его синтеза методику алмазных наковален, что не позволяло получать образцы заметного объема. Только в 1992 г. в работе Бражкина с соавторами была продемонстрирована возможность синтеза массивных образцов АПВД a-Si и a-Ge [28]. Подводя итоги короткого исторического обзора, следует отметить, что к настоящему времени физика АПВД вышла из младенческого возраста. За период с 1985 г. сформировался как круг объектов исследования, так и фундаментальные представления о механизмах ТФА и генезисе физических свойств АПВД. При этом наблюдается устойчивая тенденция как общего роста числа исследований, так и расширения круга экспериментальных объектов. Коротко рассмотренные в данном разделе эксперименты не исчерпывают ни истории вопроса, ни всего богатства физических явлений, характерных для ТФА, однако здесь мы постарались выделить узловые моменты развития этой области исследований.

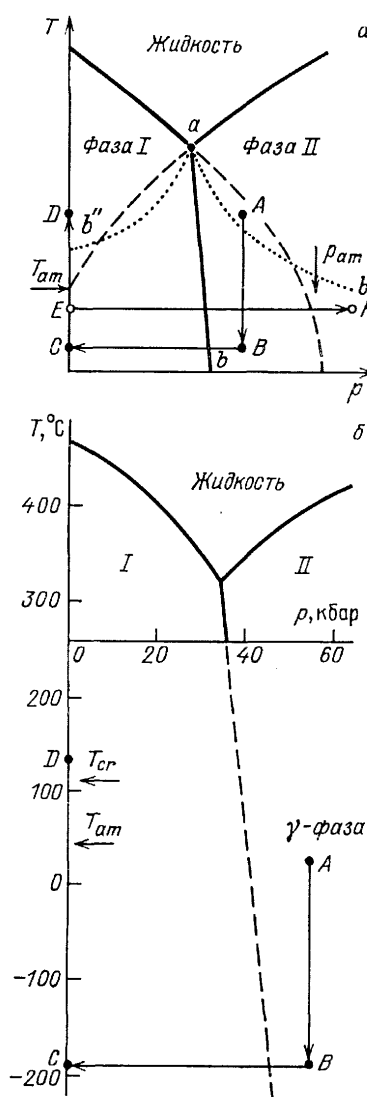


Рис. 1. Схема синтеза АПВД. а — Общий случай. б — АПВД $a\text{-Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$ (фазовая диаграмма для $T > 250^\circ\text{C}$ взята из работы [6])

1.2. Аморфизация при фазовых переходах в условиях высокого давления

Для веществ, в которых наблюдается твердофазная аморфизация через фазу высокого давления, характерна фазовая p — T -диаграмма, изображенная на рис. 1, а [6]. Линия ab обозначает равновесную линию фазового превращения $I \rightarrow II$ — $p_{tr}(T)$. Точкой a обозначена тройная точка, отвечающая равновесию фаз I , II и расплава. Для полупроводниковых соединений, рассматриваемых в настоящей работе (Ge, Si, полупроводники группы A^3B^5 , система ZnSb—CdSb), фаза I — это полупроводниковая фаза (в случае GaSb — тетраэдрическая полупроводниковая фаза со структурой цинковой обманки, $Z = 4$), фаза II — металлическая ФВД (для GaSb — структура типа β -Sn, $Z = 6$) [6, 19]. Рассматриваемая группа веществ плавится с отрицательным скачком удельного объема (подобно льду) и жидкая фаза этих соединений имеет металлический характер со структурой ближнего порядка, подобной ФВД [40—42].

Для получения объемного образца АПВД, стабильного при $p = 1$ атм, в [1—5, 20—27, 28] была предложена схема синтеза, представленная линией $ABCD$ на рис. 1, а. Фаза высокого давления (фаза II , точка A) при $p = \text{const} > p_{tr}$ закаливалась к азотной температуре (точка B). Затем давление при $T = \text{const}$ уменьшалось до атмосферного, причем ФВД оказывалась в метастабильном состоянии (точка C). Далее, при $p = 1$ атм температура образца увеличивалась (движение по линии CD), и при некоторой температуре $T = T_{am}$ происходила аморфизация.

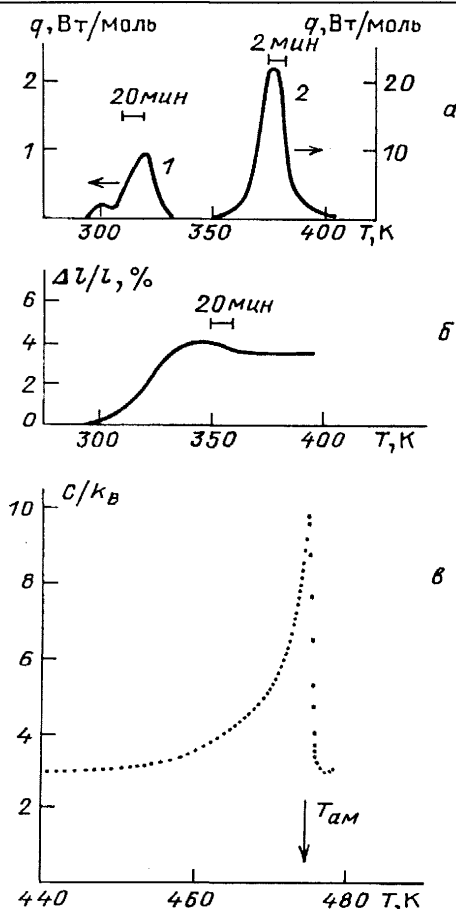


Рис. 2. Термодинамика процесса ТФА. а — Тепловой эффект. б — удлинение (система CdSb [6]). в — Теплоемкость ($\text{Fe}_2\text{ErH}_{3.4}$ [17])

Фазовая диаграмма для CdSb, изученная для $T \geq 250^\circ\text{C}$ [2], и схема аморфизации, использованная в работах [20—27] для аморфизации сплава $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$, показаны на рис. 1, б. ФВД (γ -фаза по терминологии [6]) подвергалась термобарической обработке по схеме $A \rightarrow B \rightarrow C$. Нагрев вдоль линии CD индуцировал аморфизацию при $T_{am} \approx 50^\circ\text{C}$, дальнейшее увеличение температуры приводило к кристаллизации аморфного образца в области $T \geq T_{cr} \approx 100^\circ\text{C}$. Избыточная сурьма при этом выделялась в виде включений в полупроводниковой матрице CdSb.

Причина использованных в [20—27] отклонений от стехиометрического состава в системе ZnSb—CdSb, заключалась в том, что небольшие отклонения от стехиометрии позволяли получить наиболее однородную ФВД (γ -фазу) и, как следствие, высококачественные однородные аморфные образцы.

В цикле работ [20—27] методами сканирующей калориметрии и дилатометрии были измерены термодинамические характеристики ТФА в рамках процесса $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ (рис. 2, а, б). Обнаружено, что в системе ZnSb—GdSb ТФА при релаксации ФВД представляет собой экзотермический процесс (рис. 2, а, кривая 1), сопровождающийся расширением образца (рис. 2, б). Дальнейшее увеличение температуры приводит к кристаллизации образцов и появлению нового экзотермического пика (рис. 2, а, кривая 2). При этом в области $T > T_{cr}$ образец немного сжимается (рис. 2, б).

Такое поведение послужило основанием к рассмотрению ТФА как фазового перехода I рода [43]. Согласно [43] ТФА представляет собой фазовый переход I рода, в котором процессы роста подавлены, а при $T = T_{am}$ начинается массовая нуклеация. Из-за заторможенности процессов роста зародыши характерного размера $L_c \sim 10 \text{ \AA}$ не успевают вырасти, и вместо упорядоченной фазы I образуется аморфная структура, имеющая такой же ближний порядок, как и у упорядоченной полупроводниковой фазы.

Однако предложенное объяснение данных рис. 2, а, б не может служить в качестве универсального механизма ТФА. В работе [17] было показано, что при аморфизации соединения $\text{Fe}_2\text{ErH}_{3.4}$ теплоемкость имеет сингулярность, характерную для фазовых переходов II рода (рис. 2, в). В результате "аморфный параметр порядка" при ТФА может устанавливаться в объеме образца не только плавно, путем процессов зарождения и роста, но и скачком.

В литературе имеются попытки интерпретировать сингулярность теплоемкости в рамках существующих теорий стеклования [44], однако применимость самих теорий стеклования, основанных на закалке жидкой фазы, для объяснения ТФА вызывает большие сомнения.

Поскольку накопленные к настоящему времени экспериментальные данные позволяют предположить, что различные схемы ТФА имеют общую физическую природу, необходимым требованием к теории этого процесса является возможность объяснения данных рис. 2, а—в с единой точки зрения, причем признаки фазовых переходов I и II рода могут возникать, как различные предельные случаи. Однако такого рода теория, насколько нам известно, в настоящее время отсутствует.

Одна из первых моделей ТФА при фазовых переходах в условиях высокого давления была предложена Мишиной с соавторами [31] на основе экспериментальных

данных по ТФА льда (модель "холодного плавления"). Впоследствии подход [6, 31] получил название концепции "линии абсолютной неустойчивости".

Рассмотрим фазовую p – T -диаграмму для вещества, которое плавится с отрицательным скачком объема и структура ФВД которого аналогична структуре жидкости (рис. 1, a). Следуя [31], экстраполируем кривую плавления фазы I на область давлений, превышающих давление тройной точки (пунктирная линия на рис. 1, a), и назовем эту линию "линией абсолютной неустойчивости" [6, 31]. Гипотеза, предложенная в [31], заключалась в том, что если фаза I окажется метастабильной в окрестности линии абсолютной неустойчивости, то ее пересечение будет эквивалентно "плавлению", что в твердофазном варианте соответствует образованию аморфной фазы.

Очевидно, что для реализации такого процесса фазовый переход фаза I \rightarrow фаза II должен быть кинетически заторможен. В реальных экспериментах такая ситуация наблюдается практически всегда, поскольку переход I \rightarrow II происходит на равновесной линии ab только в том случае, если процесс увеличения давления происходит бесконечно медленно.

Если скорость увеличения давления конечна, то переход I \rightarrow II будет происходить при больших давлениях $p'_{tr} > p_{tr}$ (линия ab'). Отметим, что при понижении температуры p'_{tr} будет возрастать из-за уменьшения подвижности атомов. Аналогичная неравновесная линия ab'' будет возникать для фазового перехода типа II \rightarrow I для давлений $p''_{tr} < p_{tr}$ (рис. 1, a).

Таким образом, согласно [31] ТФА при движении вдоль линии EF (рис. 1, a) будет происходить в том случае, если образец пересечет линию абсолютной неустойчивости раньше, чем линию ab' . При этом будет возникать разупорядоченная "металлическая" фаза со структурой ближнего порядка, аналогичной ФВД или жидкости. Очевидно, что такого поведения можно добиться, если осуществлять процесс фазового превращения при достаточно низких температурах.

Помимо льда, идеи работы [31] были подтверждены для различных систем, в частности для молекулярных кристаллов SnI_4 , GeI_4 [32] и графита [33–35]. Типичные результаты по твердофазной аморфизации графита при увеличении давления, зарегистрированной методом комбинационного рассеяния света (давление создавалось алмазными наковальнями), показаны на рис. 3, a , b . С увеличением давления исходная узкая кристаллическая линия сдвигается в область высоких частот и сильно уширяется, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической решетки (рис. 3, a). Интересно, что форма "аморфного спектра" не является хорошо определенной и зависит от исходного образца (рис. 3, b). Обращает на себя внимание тот факт, что ТФА в графите происходит при достаточно высоких давлениях, давление аморфизации составляет $p_{ам} \sim 230$ кбар (рис. 3, a).

Позднее идеи, близкие к высказанным в [31], развивались в работах [45, 46]. Несколько отличающийся подход был предложен в [47]. Точку ТФА предлагалось рассматривать как некоторую выделенную критическую точку на диаграмме концентрация–температура, в которой исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго рода [47]. По-видимому, в [47] предполагается, что ТФА характерна лишь для бинарных и многокомпо-

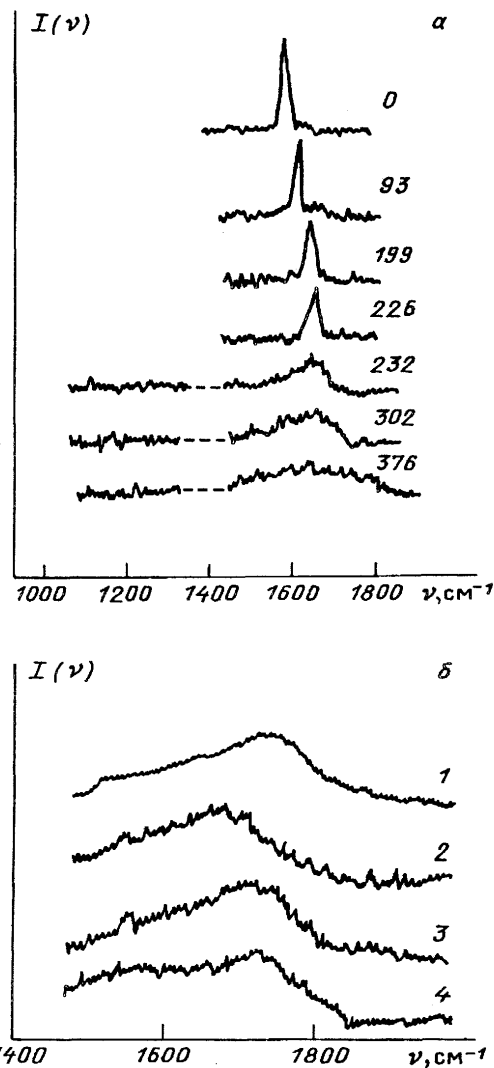


Рис. 3. ТФА при увеличении давления в графите. a — Трансформация спектров КРС монокристаллического графита (цифры у кривых соответствуют давлению в кбар). b — Спектры КРС а-С под давлением, полученные для различных исходных образцов: 1 — а-С (осаждение), 2 — монокристалл, 3 — пиролитический графит, 4 — стеклотуглерод [35, 35]

нентных соединений, однако наблюдения ТФА для элементарных полупроводников [28, 38] указывают на ограниченные возможности такого подхода.

В работах [6, 19, 43] было предложено обобщение концепции линии абсолютной неустойчивости для случая перехода фаза высокого давления \rightarrow аморфный полупроводник (процесс $ABCD$ на рис. 1, a). Предполагается, что роль линии абсолютной неустойчивости в этом случае играет экстраполяция кривой плавления для фазы II (рис. 1, a). Так же как в [31], аморфизация наблюдается в том случае, если образец пересекает линию абсолютной неустойчивости раньше, чем линию неравновесного фазового превращения ab' , а температура аморфизации $T_{ам}$ определяется как точка пересечения экстраполированной кривой плавления с осью T (рис. 1, a).

Однако, в отличие от процесса EF , данный подход для процесса $ABCD$ содержит внутреннее противоречие. Действительно, квазиплавление в точке $T_{ам}$ должно отвечать образованию металлического разупорядочен-

ного образца (для рассматриваемых соединений характерен металлический расплав), в то время как в эксперименте наблюдается возникновение не аморфного металла, а аморфного полупроводника. В качестве возможного выхода из создавшегося положения в [6] предполагается, что при $T = T_{\text{ам}}$ действительно образуется аморфный металл, который, однако, оказывается нестабильным и существует на протяжении очень короткого времени, быстро распадаясь. Очевидно, что такой объект практически ненаблюдаем.

Таким образом, в случае процесса $ABCD$ не существует физических обоснований для построения линии абсолютной неустойчивости экстраполяцией кривой плавления. Возможно, более плодотворным для определения точки ТФА окажется подход, согласно которому абсолютная неустойчивость соответствует смягчению фононных мод [43] или особенности в упругих модулях [48], которое может быть описано в терминах перколяции жесткости [49].

Строго говоря, аналогичное замечание можно сделать и для процесса EF , поскольку ни в одной из работ, где рассматривалась линия абсолютной неустойчивости, не был предложен физически обоснованный механизм экстраполяции кривой плавления или определен микроскопический характер неустойчивости решетки. Более того, отсутствуют эксперименты под давлением, которые подтвердили бы предполагаемый в [6, 19, 31, 43] ход линий неустойчивости, не говоря уже о поведении в окрестности тройной точки (рис. 6,а).

Таким образом, несмотря на простоту и привлекательность, концепция линии абсолютной неустойчивости и модель "холодного плавления" в настоящее время не имеют удовлетворительного теоретического обоснования и, по существу, представляют собой возможные феноменологические обобщения немногочисленных экспериментальных данных.

2. Теоретические аспекты описания кинетических характеристик неоднородных сред

Существующие к настоящему времени экспериментальные результаты исследования физических свойств АПВД и особенностей процесса их синтеза [6] позволяют утверждать, что в общем случае материалы данного класса не являются пространственно однородными. Неоднородности могут быть связаны как с нарушениями стехиометрии образца [6, 19], так и с изменениями фазового состава, например, в результате варьирования условий синтеза [50, 51] и, возможно, легирования. Кроме того, при рассмотрении процессов твердофазной аморфизации или кристаллизации необходимо иметь в виду, что образец на промежуточных стадиях фазового превращения представляет собой смесь фаз: в случае ТФА смесь ФВД и аморфного полупроводника, а в случае кристаллизации — смесь аморфного и кристаллического полупроводника.

Далее будут рассмотрены теоретические подходы к описанию кинетических характеристик такой неоднородной среды: проводимости, коэффициента Холла, коэффициента Зеебека. По данному вопросу существует обширная литература, затрагивающая различные аспекты фундаментальной проблематики пространственно неоднородных сред. Однако применительно к реальным

трехмерным средам число практически значимых результатов, т.е. аналитических моделей, пригодных для описания экспериментов, невелико. При этом точные результаты могут быть получены или в пределе малой концентрации включений, или для асимптотического поведения в окрестности порога протекания [52—58].

2.1. Проводимость

Рассмотрим вначале проводимость среды с малой концентрацией включений. Известно, что в задаче о протекании постоянного тока можно ввести тензор поляризуемости $\hat{\alpha}$, аналогичный вводимому в электростатике. Тогда в пределе малых концентраций включений n [53, 54]

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{4\pi}{3} n \text{Sp} \hat{\alpha} \right), \quad (1)$$

где σ — эффективная (наблюдаемая) проводимость, σ_0 — проводимость среды в отсутствие включений. Для включений эллипсоидальной формы [53, 59]

$$\alpha^v = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{4\pi[\sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_1) n^v]}. \quad (2)$$

В последней формуле α^v — главные значения тензора поляризуемости ($v = (x, y, z)$), n^v — коэффициенты деполяризации [59], σ_1 — проводимость включений, σ_0 — проводимость матрицы. Для частиц сферической формы $n^v = 1/3$ и из формул (1) и (2) находим

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - n \frac{3(\sigma_0 - \sigma_1)}{2\sigma_0 + \sigma_1} \right]. \quad (3)$$

В пределе слабой неоднородности $|\sigma_0 - \sigma_1|/\sigma_0 \ll 1$ для сферических включений может быть рассчитан следующий член разложения по концентрации [54]:

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - n \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0} - \frac{1}{3} n(1 - n) \left(\frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Однако нахождение высших поправок ($\sim n^3, n^4, \dots$), по-видимому, сопряжено со значительными трудностями и, насколько известно, не проводилось. Рассмотрение больших концентраций (близких к порогу протекания, при котором происходит изменение топологических свойств двухфазной среды) требует другого физического подхода, основанного на теории протекания [52, 55].

Поскольку в теории протекания наиболее подробно исследованы среды, для которых или $\sigma_1 = 0$ (диэлектрические включения) или $\sigma_1 = \infty$ (идеально проводящие включения), запишем выражение для σ , следующее из формул (1) и (2) в этих предельных случаях.

Для идеально проводящих ("сверхпроводящих") включений находим [53]

$$\sigma = \sigma_0(1 + 3\beta_M x_M), \quad (5)$$

где $x_M = n$ — концентрация идеально проводящего металла,

$$\beta_M = \frac{1}{9} \sum_v \frac{1}{n^v}. \quad (6)$$

Множитель β_M учитывает влияние формы включений, для включений сферической формы $\beta_M = 1$ [53].

В случае диэлектрических включений в проводящей среде [53]

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \left(1 - \frac{3}{2} \beta_D x_D \right) = \\ &= \sigma_0 \left[1 - \frac{3}{2} \beta_D (1 - x_M) \right],\end{aligned}\quad (7)$$

$$\beta_D = \frac{2}{9} \sum_v \frac{1}{1 - n^v}.\quad (8)$$

В формуле (7) мы ввели обозначение $x_D = n = 1 - x_M$. Величине x_M в (5) и (7) соответствует объемная доля фазы с максимальной величиной проводимости. Как и в случае металла, $\beta_D = 1$ для сферических включений (напомним, что соотношения (6) и (8) справедливы для включений эллипсоидальной формы).

Оценим геометрические факторы β_M и β_D в двух предельных случаях — сплюснутого и вытянутого эллипсоида. Первый случай моделирует включения в виде пластинки диаметром d и толщиной l , причем $l \ll d$. Используя выражения для n^v [59], после элементарных вычислений находим

$$\begin{aligned}\beta_M &\approx (8/9\pi)d/l, \\ \beta_D &\approx (4/9\pi)d/l.\end{aligned}\quad (9)$$

Интересно, что в этом случае $\beta_M = 2\beta_D$ т.е. форма идеально проводящих включений влияет на эффективную проводимость среды более сильно по сравнению с аналогичным эффектом для диэлектрических включений. Заметим также, что в данном случае $l \gg d$, т.е. $\beta_M, \beta_D \gg 1$. Если использовать (5) и (7) для расчета или оценки концентраций в двухфазной неоднородной среде, то неточный учет геометрического фактора может приводить к значительной ошибке в определении x_M или x_D . К сожалению, именно такая ситуация чаще всего и реализуется в экспериментах, когда информация о форме включений, как правило, отсутствует.

Другой предельный случай моделирует включения в виде игл, поперечный диаметр которых удовлетворяет соотношению $d \ll l$ (l — длина иглы). Легко показать, что при таком соотношении параметров имеют место асимптотические формулы

$$\begin{aligned}\beta_M &\approx l^2/[d^2 \ln(l/d)], \\ \beta_D &\approx 10/9.\end{aligned}\quad (10)$$

Видно, что для игловидных включений различие между эффектом формы для идеально проводящих и диэлектрических включений становится еще отчетливее: $\beta_D \approx 1$, в то время как $\beta_M \gg 1$.

По мере увеличения x_M в среде, содержащей идеально проводящие включения, неизбежно наступит ситуация, когда отдельные включения сольются в единый бесконечный кластер, т.е. возникнет протекание по идеально проводящей фазе [52]. При этом эффективная проводимость среды должна обратиться в бесконечность. Критическое значение концентрации x_C ,

при котором возникает указанная топологическая особенность, называется порогом протекания. Согласно [55] при $x_M \rightarrow x_C$ имеет место асимптотика

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{[1 - (x_M/x_C)]^q} \equiv \sigma_0 \tau^{-q}.\quad (11)$$

Аналогично, для проводящей среды, содержащей диэлектрические включения, увеличение объемной доли диэлектрика приведет к тому, что при $x_D = 1 - x_C$ существование бесконечного кластера из металлических включений, связывающего противоположные "берега" двухфазной системы, окажется невозможным, и система проводящих включений разобьется на изолированные области [52]. Поскольку в рассматриваемой модели диэлектрик обладает нулевой проводимостью, то в точке $x_D = 1 - x_C$ эффективная проводимость среды обратится в нуль. Согласно теории протекания [52] в критической области

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{x_M - x_C}{1 - x_C} \right)^t \equiv \sigma_0 \tau^t.\quad (12)$$

Так же как и формула (11), формула (12) является асимптотически точной. Предполагается, что индексы q и t универсальны для системы данной размерности, т.е. q и t слабо зависят от формы элементарных включений, из которых образуется бесконечный кластер. По-видимому, эффект формы включений должен наиболее сильно сказываться на величине порога протекания x_C . Однако достоверные данные о характере такого влияния, насколько нам известно, отсутствуют. Например, в [52] предполагается, что форма включений слабо влияет на величину x_C , которая должна быть близка к величине порога протекания для сферических включений $x_C = 0,15-0,17$ [52]. По-видимому, данная гипотеза оправдана для случая диэлектрических включений, однако она несправедлива для случая "сверхпроводящих" игл или нитей, поскольку для $x < x_C = 0,17$ легко представить ситуацию, когда тонкая нить между "берегами" системы может обеспечить выполнение условия $\sigma = \infty$.

В общем случае величина x_C должна зависеть от статистической функции распределения характерных размеров включений. Справедливость последнего утверждения была недавно подтверждена на примере среды, содержащей включения двух характерных размеров. В работе [60] было показано, что в такой системе наблюдается существенный сдвиг величины x_C по сравнению со значением для сферических включений.

Однако даже для наиболее простого случая включений, имеющих форму, близкую к сферической, не удается получить обоснованную из первых принципов формулу для эффективной проводимости среды, которая включала бы асимптотики (5) и (11) (или (7) и (12)) как различные предельные случаи. Тем не менее для оценочных расчетов можно предложить простейшие интерполяционные формулы (аналогичный прием используется, например, в масштабной теории перехода металл—изолятор [61]). Например, в случае $\beta_D = \beta_M = 1$ для идеально проводящих включений

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1 + [3 - (q/x_C)]}{[1 - (x_M/x_C)]^q},\quad (13)$$

а для диэлектрических

$$\sigma = \sigma_0 \frac{[(x_M - x_C)/(1 - x_C)]^t}{1 + \left(\frac{3}{2} - \frac{t}{1 - x_C}\right)(1 - x_M)} \quad (14)$$

Аппроксимации (13) и (14) показаны на рис. 4 (кривые 1 и 2 соответственно, 1' и 2' соответствуют линейным асимптотикам (5) и (7) для $\beta_D = \beta_M = 1$).

Для того чтобы воспользоваться формулами (13), (14) или асимптотиками (11) и (12) для пространственно-неоднородной среды, необходимо знать значения критических индексов q и t . В теории протекания наиболее подробно исследован случай диэлектрических включений в проводящей матрице, и для вычисления t достаточно знать критический индекс для радиуса корреляции бесконечного кластера $\nu: t = 2\nu \approx 1,76$ для трехмерного случая [52].

В то же время в выражение для q входит дополнительный независимый критический индекс, характеризующий закон подобия в критической области [55] или фрактальную размерность сверхпроводящих включений [62, 63]. В основополагающей работе Эфроса и Шкловского предполагается, что $q = 1$ для $d = 3$ (d — размерность пространства). Позднее Конильо и Стенли [63], исходя из альтернативной концепции "неэкранированного периметра" сверхпроводящего кластера, предположили, что

$$q = \nu[1 - (d - d_f)/2] \equiv \nu[(d_f/2) - 0, 5], \quad (15)$$

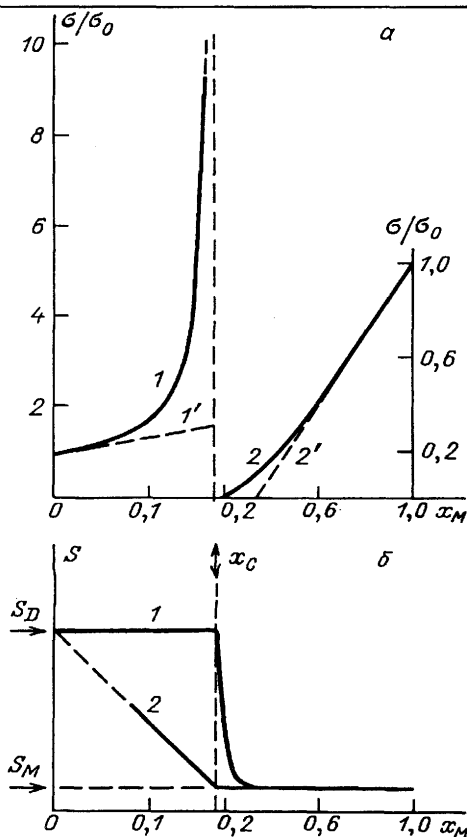


Рис. 4. а — Проводимость двухфазной неоднородной системы. 1 — идеально проводящие включения, 2 — диэлектрические включения (1' и 2' — предел малых концентраций). б — Критическое поведение термо-э.д.с. 1 — $K_M \gg K_D$, 2 — $K_M \sim K_D$. Использованы значения критических индексов $q = 1$ и $t = 1,76$

где d_f — фрактальная размерность сверхпроводящей подсетки ($d_f \leq 3$). Используя значения $d_f \approx 2,54$ и $\nu = 0,88$ для перколяционного кластера [64], находим $q = 0,68$.

Очевидно, что проблема нахождения q в трехмерном случае не может быть решена чисто теоретически и требует проведения экспериментальных исследований. Насколько нам известно, в реальных неоднородных средах величина q не определялась и ее значение точно неизвестно, в отличие от критического индекса t , величина которого $t \approx 2\nu$ надежно подтверждена опытными данными для трехмерных двухфазных систем [52]. Проблема экспериментального определения величины q будет рассмотрена ниже в разделе 5.

2.2. Коэффициенты Холла и Зеебека

Для неоднородной среды, представляющей собой смесь "металла" и "диэлектрика", таких, что $\sigma_M \gg \sigma_D$ (здесь σ_M и σ_D проводимости "металла" и "диэлектрика" соответственно) в [56—58] было исследовано критическое поведение термо-э.д.с. и коэффициента Холла в окрестности порога протекания.

Согласно [56, 57] поведение коэффициента Зеебека $S(x_M)$ в окрестности порога протекания x_C зависит от соотношения между теплопроводностями "металла" K_M и "диэлектрика" K_D . Если $K_M \gg K_D$, то $S(x_M)$ совпадает с коэффициентом Зеебека "диэлектрика" S_D практически вплоть до x_C , а в узкой окрестности x_C испытывает скачкообразное уменьшение до значения коэффициента термо-э.д.с. металлов S_M (рис. 4, б, кривая 1). В том случае, когда $K_M \sim K_D$, имеет место критическое поведение, аналогичное поведению электропроводности [56, 57]:

$$S \approx (S_D - S_M)\tau^q + S_M \quad (16)$$

(рис. 4, б, кривая 2). В последней формуле $\tau = 1 - x_M/x_C$.

В работе [58] для коэффициента Холла в окрестности порога протекания было получено асимптотическое выражение, справедливое при $x_M < x_C$

$$R(x_M) = R_D(x_C - x_M)^{2q} + \frac{R_M}{[(x_M - x_D)^2 + \Delta^2]^{v/2}}, \quad (17)$$

где R_D и R_M — коэффициенты Холла "диэлектрика" и "металла" соответственно, Δ — размер критической области (область "размазки" [55]). Из формулы (17) следует, что при определенных условиях коэффициент Холла может иметь резонансный максимум на пороге протекания, причем этот эффект чисто топологический и не связан с измерением микроскопических характеристик компонентов смеси. Заметим также, что при $x_M > x_C$ первый член в формуле (17) обращается в нуль.

Для сопоставления с экспериментальными данными формулу (17) удобно преобразовать к виду

$$\frac{R(x)}{R(0)} = \left[1 - \frac{A}{(\gamma^2 + 1)^{v/2}}\right] \tau^{2q} + \frac{A}{(\gamma^2 \tau^2 + 1)^{v/2}}, \quad (18)$$

здесь $A = R(x_C)/R(0)$ — приведенная амплитуда резонансного увеличения коэффициента Холла, $\gamma = x_C/\Delta$.

Величины $R(x_c)$ и $R(0)$ выражаются через константы R_D и R_M (формула (17)): $R(0) = R_0 x_c^{2q} + [R_m/(x_c^2 + \Delta^2)^{1/2}]$, $R(x_c) = R_M/\Delta^q$. Зависимость $R(x_M)$, предсказываемая в [58] для различных значений параметра A и $\Delta = 0,1 x_c$, показана на рис. 5 (использовано значение $q = 1$). Подчеркнем, что, хотя выражение (18) формально определено при любых значениях x_M , область применимости (17) и (18) ограничена окрестностью порога протекания.

2.3. Область применимости моделей многокомпонентных сред

Изложенная теория кинетических характеристик в гетерогенных средах относится к случаю сильно неоднородных сред: $\sigma_M \gg \sigma_D$. В гетерогенной среде с $\sigma_M \sim \sigma_D$ сингулярности и особенности на концентрационных зависимостях кинетических характеристик (см. рис. 4, 5) будут размываться, и в результате лучшим приближением могут оказаться различные модели слабо неоднородных сред [54].

Другое ограничение на использование результатов теории гетерогенных сред следует из ее классического характера. Трактовка включений различного фазового состава как макроскопических областей с определенными микроскопическими параметрами σ , R , S предполагает выполнение неравенства $L \gg l_0$ (где L — размер включения, l_0 — длина пробега носителей). По-видимому, именно это условие ограничивает применимость данной теории к кристаллическим легированным полупроводникам. Например, в кристаллическом селениде галлия, легированном теллуром и селеном, величина l_0 лежит в пределах $200 \text{ \AA} \leq l_0 \leq 3000 \text{ \AA}$ [65, 66], и изложенная теория будет справедлива лишь в случае достаточно грубых технологических неоднородностей.

Поэтому на физически интересной нанометровой пространственной шкале в легированных полупроводниках будут доминировать квантовые эффекты [65—67], и в результате точка аномалии кинетических характеристик (порог подвижности) не будет связана с топологической особенностью при x_c [65, 66], а критический индекс для проводимости $\sigma \sim \tau^i$ составит $i \approx 0,6$ [66—67].

В то же время в аморфных полупроводниках длина пробега существенно меньше $l_0 \sim L_{\text{сог}} \sim 10 \text{ \AA}$ [7, 61] и рассмотренное выше ограничение снимается. Следует ожидать, что классическая теория гетерогенных сред окажется удобным "инструментом" для исследования физических неоднородностей, размеры которых могут варьироваться в широких пределах, охватывая практически всю иерархию пространственных масштабов, характеризующих структуру АПВД.

3. Переходы металл—изолятор в тетраэдрических аморфных полупроводниках, синтезированных под давлением

Как отмечалось ранее, одним из возможных способов синтеза аморфной фазы под давлением является твердофазная аморфизация при отогреве фазы высокого давления (см. также [6]). Поскольку фаза высокого давления (ФВД) представляет собой обычно более плотную металлическую фазу, фазовый переход к аморфной полупроводниковой модификации является, в то же время, переходом металл—изолятор (ПМИ). Кристаллизация аморфной матрицы, обусловленная дальнейшим нагревом, приводит к образованию в объеме образца кристал-

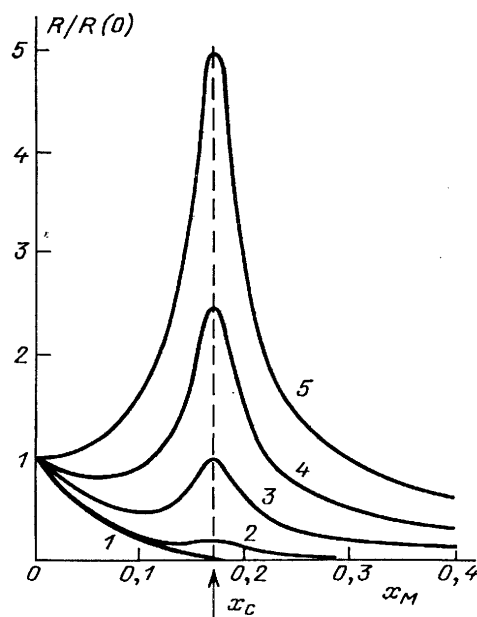


Рис. 5. Резонанс коэффициента Холла на пороге протекания для $q = 1$. 1 — $A = 0$, 2 — 0,2, 3 — 1, 0, 4 — 2, 5, 5 — 5

лической фазы с металлическим типом проводимости за счет присутствия примесных атомов и большого числа различных дефектов структуры (случай сильного легирования). Таким образом, кристаллизация полупроводниковой аморфной фазы также позволяет исследовать проблематику ПМИ, имеющего определенную специфику в этом случае.

Кроме того, легирование аморфной матрицы на стадии синтеза, в свою очередь, создает условия для контролируемого изменения фазового состава вещества в непосредственной окрестности ПМИ.

В связи с этим ниже в разделе 3 будут рассмотрены ПМИ в сплавах $\text{Cd} - \text{Sb}$, $\text{Zn} - \text{Sb}$ и $\text{Al} - \text{Ge}$ при аморфизации (п. 3.1), влияние условий синтеза (температура, давление) и кристаллизация аморфного селенида галлия как причины, обуславливающие ПМИ (п. 3.2) и легирование $\alpha\text{-GaSb}$ на стадии синтеза примесями Cu и Ge , также приводящее к переходу металл—изолятор в этом веществе (п. 3.3,3.4).

3.1. Переход металл—изолятор в сплавах $\text{Cd} - \text{Sb}$, $\text{Zn} - \text{Sb}$ и $\text{Al} - \text{Ge}$ при аморфизации из фазы высокого давления

Так как в рассматриваемых системах аморфизация происходит в результате структурного перехода фаза высокого давления — фаза низкого давления, причем последняя является более высокоомной по сравнению с исходной ФВД, следует ожидать возникновения ПМИ, например, в той области концентрации компонентов, где объемная доля ФВД близка к порогу протекания. К настоящему моменту наиболее подробно исследованы системы $\text{Cd} - \text{Sb}$, $\text{Zn} - \text{Sb}$ и $\text{Al} - \text{Ge}$ [6, 19—27], а также получены предварительные данные о ПМИ в системе GaSb [68].

В случае $\text{Cd} - \text{Sb}$ переход металл—изолятор в [26] изучался методом "пошаговой аморфизации". При этом образец фазы высокого давления, сохранявшийся в метастабильном состоянии при температуре жидкого азота, нагревался до температур порядка комнатной,

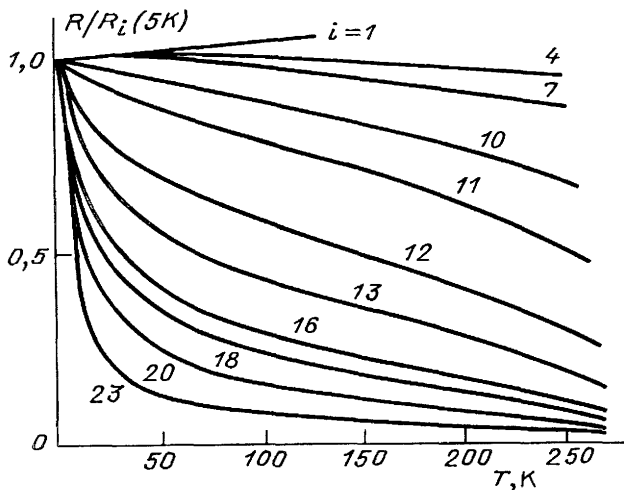


Рис. 6. Изменение электропроводности при ТФА в системе Cd-Sb. Номера у кривых соответствуют номеру цикла нагрева—охлаждения [26]

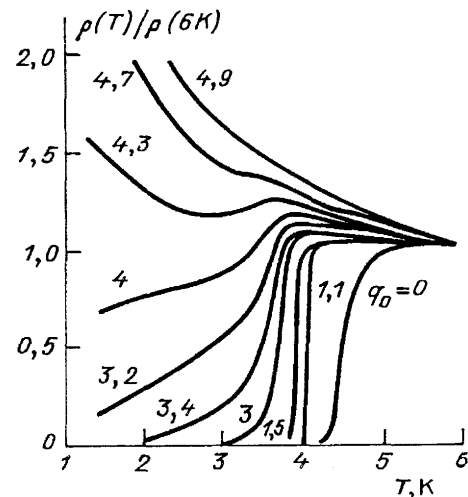


Рис. 7. Сверхпроводящий переход в сплаве Cd-Sb по обе стороны от порога локализации [27]. Параметр состояния q_0 определен в тексте

после чего образец вновь охлаждался. Дозирование нагрева позволяло провести процесс ТФА через последовательность промежуточных метастабильных состояний: от метастабильного металла через смесь металла и полупроводника к аморфному полупроводнику [26].

Нормированные температурные зависимости сопротивления образца $\rho(T)/\rho(T=5; 6 \text{ K})$, полученные в различных циклах нагрева — охлаждения сплава Cd — Sb, показаны на рис. 6, 7. Цифры у кривых на рис. 6 соответствуют номеру цикла, а на рис. 7 — значению логарифма нормировочной константы

$$q_0 = \log_{10}(R_i/R_0)_{T=6 \text{ K}}, \quad (19)$$

где R_0 — сопротивление образца в исходном состоянии, R_i — сопротивление после i -го отжига [26]. Видно, что металлический тип зависимости ($q = 0$ — исходный образец), характерный для фазы высокого давления, сменяется на полупроводниковый, а сверхпроводящий переход в процессе отжига начинает размываться при увеличении сопротивления образца (по мере увеличения q). При некотором $q_0 = q_{cr}$ происходит переход металл—

изолятор: возникает активационная зависимость $\sigma(T)$ (см. рис. 6, 7). Величина q_{cr} определялась как точка обращения в нуль параметра $\sigma(0)$, полученного экстраполяцией к значению при $T = 0$, причем для Cd — Sb $q_{cr} \approx 3,9$ [26]. Таким образом, в окрестности ПМИ сопротивление системы при гелиевых температурах увеличивается примерно на 4 порядка, и, если в системе имеет место перколяционный механизм ПМИ, то при $q = q_{cr} \approx 3,9$ аморфизирующий сплав должен находиться в глубоко критической области при $x_M \approx x_C$ (см. формулы (12) и (14)). Однако, в силу отсутствия структурных данных для указанных сплавов в процессе ТФА, непосредственно оценить близость x_M к классическому порогу протекания не представляется возможным.

Отметим, что сходный тип трансформации кривых $\rho(T)$ при ТФА был зарегистрирован в системах GaSb и Zn — Sb [68, 24].

Однако картина ПМИ при ТФА является существенно более сложной и не может быть интерпретирована только в рамках перколяционной модели, описывающей смесь фаз [26]. В сплаве Cd — Sb с $q_0 = 4,9$, достаточно близким к q_{cr} , был обнаружен эффект сильного ($\sim 30\%$) отрицательного магнитосопротивления (ОМС), амплитуда которого растет при понижении температуры (рис. 8 [69]). Кроме того, для образца Cd — Sb в этом состоянии температурная зависимость проводимости для $T > 5 \text{ K}$ близка к степенной:

$$\sigma(T) \sim T^{-1/3}, \quad (20)$$

тогда как для $T < 5 \text{ K}$ $\sigma(T)$ сменяется на активационную

$$\ln \sigma(T) \sim -(T_0/T)^{1/4}, \quad (21)$$

характерную для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 9) [69].

Впервые такое изменение кинетических характеристик в окрестности ПМИ наблюдалось в работах [66, 70] для легированного кристаллического полупроводника GaSb:Se, причем в [66] было показано, что такое поведение находит последовательное объяснение в рамках масштабной теории перехода металл—изолятор, основанной на учете не классических (как в теории протекания

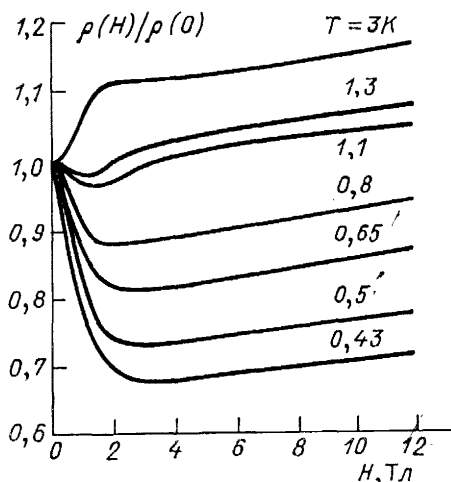


Рис. 8. Кривые магнитосопротивления $R(T, H)$ при различных температурах, нормированные на $R(T, 0)$, для состояния сплава Cd-Sb с $q = 4, 9$ [27]

ния), а квантовых эффектов.

Действительно, в модели однопараметрического скейлинга самосогласованная система уравнений Альтшулера—Аронова [71] вблизи точки перехода приводит к асимптотике $\sigma(T) \sim T^{-\alpha}$, где $\alpha = 1/d$ (d — размерность пространства), причем в общем случае порог подвижности не совпадает с порогом протекания [70]. При этом в окрестности порога подвижности наблюдается сильное ОМС ($\sim 30\%$ для GaSb:Se при $T \sim 0,5$ К), степенным образом увеличивающееся при понижении температуры [66, 70], что объясняется усилением эффектов квантовой интерференции вблизи порога локализации (в сущности, эти эффекты и приводят к локализации [70]).

Более того, смена асимптотик (20) и (21) также находит свое объяснение в рамках модели однопараметрического скейлинга [71, 66]. На диэлектрической стороне перехода проводимость описывается формулой

$$\sigma(T) = \frac{e^2}{hL_T^{d-2}} \exp(-\gamma L_T), \quad (22)$$

где L_T — длина когерентности фазы волновой функции, ограничиваемая процессами неупругого взаимодействия с фононами, γ — обратный радиус локализации. В окрестности порога подвижности значение γ велико и существует диапазон температур, в котором $\gamma L_T \ll 1$. Тогда в формуле (22) существен только предэкспоненциальный множитель и так как в критической области для трехмерного случая $L_T \sim T^{-1/3}$ [71], то будет иметь место степенная зависимость $\sigma(T)$. При понижении температуры условие $\gamma L_T \ll 1$ нарушается и экспоненциальным членом в (22) уже нельзя пренебречь, поэтому должен наблюдаться выход на асимптотику $\ln \sigma \sim (T_0/T)^\alpha$, где α определяется либо температурной зависимостью длины когерентности L_T ($\alpha = 1/3$ или $1/2$), так называемый режим неоптимальных прыжков [72]), или, если выполняется условие $R_{\text{орт}} \sim T^{-1/4} < L_T$, моттовской длиной прыжка, которая приводит к формуле (21).

Случай Cd — Sb, таким образом, оказывается весьма близким к предсказаниям модели однопараметрического скейлинга для $d = 3$, поэтому в работах [26, 69] был сделан вывод о пространственно однородной структуре образцов в окрестности перехода металл—изолятор.

Однако такой результат трудно совместить со сложившимися представлениями о механизмах ТФА, согласно которым система на промежуточных стадиях процесса является существенно гетерогенной, а также с результатами, полученными теми же авторами при исследовании ПМИ в системе Zn — Sb и Al — Ge [25, 24]. Анализ температурных зависимостей проводимости с учетом их эволюции в процессе ТФА в аморфизирующихся сплавах Cd — Sb, Zn — Sb и Al — Ge показал, что данные $\sigma(T)$ могут быть адекватно описаны в рамках следующей модели [24]. Высокоомная аморфная фаза в этих соединениях начинает возникать в виде узких прослоек ("листьев") на границе зерен, причем в ходе фазового превращения при увеличении объема полупроводниковой фазы "растущие листья" практически не пересекаются.

В результате на промежуточных стадиях процесса ТФА образуется "кактусоподобная" фрактальная структура [24] из высокоомной аморфной фазы, которая "запутывает" и искажает допустимые токовые траектории, расположенные в металлической фазе высокого

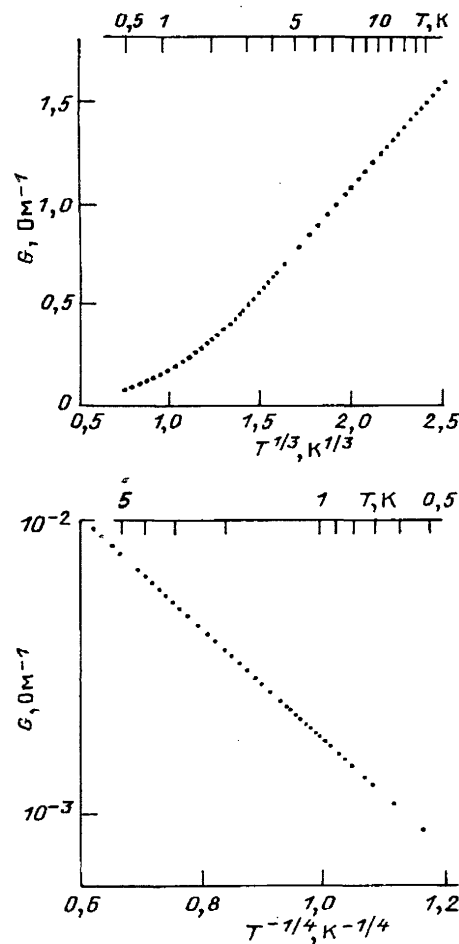


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости в состоянии $q = 4,9$ сплава Cd-Sb [27]

давления. В некоторой критической точке возникает ситуация, когда последний токовый канал по ФВД между гранями образца прерывается и возникает переход металл—изолятор, причем в диэлектрической области перенос вначале осуществляется путем туннелирования (в том числе и термически активированного) между изолированными металлическими областями (случай "гранулированного металла") [24].

Следует отметить, что некоторые признаки гетерогенности можно усмотреть и в случае Cd — Sb, например, наличие двух вкладов в магнитосопротивление — положительного и отрицательного (см. рис. 8), по-видимому, может быть связано с присутствием включений различного фазового состава.

Оценим далее, каких температурных зависимостей проводимости в критической области следует ожидать для существенно неоднородного случая. Предположим, что доступное для носителей тока пространство не является трехмерным, а представляет собой фрактал (для определенности рассмотрим перколяционный кластер). Известно, что коэффициент диффузии на фрактале зависит от пространственного масштаба $D \sim L^{-\vartheta}$ [64, 73—74], поэтому кондактанс выражается формулой $g(L) \sim L^{d_f-2-\vartheta}$ [73], где d_f — размерность фрактала. В области диффузионного режима переноса на фрактале

$$\sigma \sim \frac{e^2}{hL_T^{d_f-2}} g(L_T) \sim \frac{e^2}{hL_T^{\vartheta}} \sim T^{\vartheta/(2+\vartheta)}. \quad (23)$$

При определении температурной зависимости мы учли, что $L_T \sim (D(L_T)h/T)^{1/2}$. Для перколяционного кластера в трехмерном пространстве $\vartheta = 1,5$ [74] и $\sigma \sim T^{0,43}$. В области локализационного переноса формула (22) модифицируется [74]

$$\sigma \sim \frac{e^2}{hL_T^\vartheta} \exp[-(\gamma L_T)^{d_\varphi}], \quad (24)$$

где d_φ — показатель "суперлокализации", в трехмерном случае $1 < d_\varphi < 1,35$ [74]. Следует подчеркнуть, что точное значение d_φ в реальных объектах неизвестно, тогда как для $d = 2$ и 3 (двумерное и трехмерное пространство) принято считать, что $d_\varphi = 1$, хотя влияние пространственных неоднородностей может в некоторых случаях модифицировать это значение [66]. В то же время в случае преобладания квантовых эффектов в рассеянии при возникновении локализации и при условии существования диэлектрических прослоек ("листьев") не слишком большой толщины следует ожидать слабой зависимости асимптотики локализованной волновой функции от условий на границе раздела металлы—диэлектрик. В результате при этом, несмотря на существенное изменение топологии системы при ТФА, параметр $d_f = 1$. Тогда в режиме неоптимальных прыжков из (24) имеем: $\ln \sigma \sim -(T_0/T)^\alpha$, $\alpha = 1/(2 + \vartheta) = 0,28$. Отметим, что такой же показатель степени будет соответствовать закону Мотта на перколяционном фрактале: $\ln \sigma \sim -(T_0/T)^{1/(d_f+1)}$, для $d_f = 2,54$ [64], находим $\alpha = 0,28$.

Таким образом, в сильно неоднородной среде, моделируемой перколяционным кластером, где точки топологического перехода и квантовой локализации близки, происходит не слишком сильная модификация асимптотик (20) и (21), а соответствующие критические индексы 0,43 и 0,28 оказываются близкими к экспериментально наблюдаемым в [27] значениям $1/3$ и $1/4$ (см. рис. 9). В реальной ситуации с меньшей степенью неоднородности отмеченное различие будет еще меньше, и однозначно определить, является ли система сильно гетерогенной или пространственно однородной, опираясь только на значения критических индексов из температурной зависимости проводимости, не представляется возможным.

В результате, на наш взгляд, случай Cd — Sb, так же как и Zn — Sb и Al — Ge, отвечает ПМИ в пространственно неоднородной системе, однако в отличие от Zn — Sb и Al — Ge для Cd — Sb существенную роль играют квантовые эффекты. По-видимому, установлению природы различий в поведении указанных сплавов в окрестности ПМИ во многом способствовало бы проведение адекватного структурного анализа в процессе ТФА.

Вместе с тем, результаты работ [24—27, 68—69] открывают для экспериментального исследования новый класс задач в физике переходов металл—изолятор — переходы в пространстве пониженной размерности, когда в общем случае существенны как эффекты топологии, так и квантовые эффекты, причем точка топологического (перколяционного) перехода и порог локализации для электронных состояний могут отвечать различным значениям управляющего параметра, существенно усложняя наблюдаемую картину физических процессов. Эти задачи потребуют развития адекватных теоретических подходов (например, далеко не оче-

видной является корректность однопараметрического скейлинга, который был использован для получения оценок). Следует ожидать, что ПМИ, подобные рассмотренным в этом разделе, явятся одной из "точек роста" в фундаментальном понимании физики неупорядоченных сред.

3.2. ПМИ в a-GaSb, синтезированном закалкой под давлением

Синтез под давлением объемного аморфного антимонида галлия был выполнен в работах [18, 37, 75—82]. В случае a-GaSb промежуточная фаза высокого давления GaSb II (рис. 10), используемая в схеме синтеза, характеризуется тем же стехиометрическим составом, что и аморфный GaSb. В [81] было показано, что температура синтеза исследуемых образцов антимонида галлия практически полностью определяет характер поведения электрофизических характеристик a-GaSb. При варьировании T_{syn} в окрестности $T_{\text{syn}}^* \sim 800^\circ\text{C}$ значения удельного сопротивления ρ и характер температурных зависимостей $\rho(T)$ существенно изменяются (рис. 11). Квазиметаллический тип проводимости для образцов, синтезируемых при высоких температурах $T_{\text{syn}} > T_{\text{syn}}^*$ сменяется в области $T_{\text{syn}} < T_{\text{syn}}^*$ на полупроводниковый, причем относительное изменение удельного сопротивления с температурой синтеза, взятое при гелиевых температурах, достигает десяти порядков величины.

Таким образом, изменение температуры синтеза T_{syn} индуцирует у a-GaSb переход металл—изолятор (ПМИ).

На диэлектрической стороне перехода ($T_{\text{syn}} < 800^\circ\text{C}$) для $T > 100\text{ K}$ температурная зависимость удельного сопротивления следует активационному закону:

$$\rho \sim \exp \frac{E_a}{k_B T}. \quad (25)$$

Энергия активации остается практически постоянной $E_a \approx 0,2\text{ эВ}$ вплоть до $T_{\text{syn}} \sim 750^\circ\text{C}$ и резко уменьшается при $T_{\text{syn}} = T_{\text{syn}}^* \sim 800^\circ\text{C}$ (рис. 11).

В области низких температур ($T \leq 20\text{ K}$) зависимость типа (25) переходит в закон Мотта:

$$\ln \rho \propto \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}, \quad (26)$$

характерный для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 12). Параметр T_0 , определяющий наклон линейных в координатах $\ln \rho = f(T^{-1/4})$ участков кривой $\rho(T)$, уменьшается при $T_{\text{syn}} \rightarrow 800^\circ\text{C}$ от величины $T_0 \sim 2,9 \cdot 10^4\text{ K}$ (рис. 12, кривые 1, 2) до $T_0 \sim 230\text{ K}$ (рис. 12, кривая 3).

Такой характер температурных зависимостей удельного сопротивления на диэлектрической стороне ПМИ хорошо согласуется с известными представлениями об энергетическом спектре и токопереносе в аморфных материалах, согласно которым [7] в запрещенной зоне аморфных полупроводников располагается зона локализованных состояний, по которым осуществляется прыжковая проводимость. При этом изменению T_0 соответствует изменение параметров локализованных состояний при приближении к точке перехода металл—изолятор.

Отметим, что величина E_a , полученная в [81] (см. рис. 11), хорошо согласуется с данными, известными для аморфных пленок GaSb, синтезированных осаждением

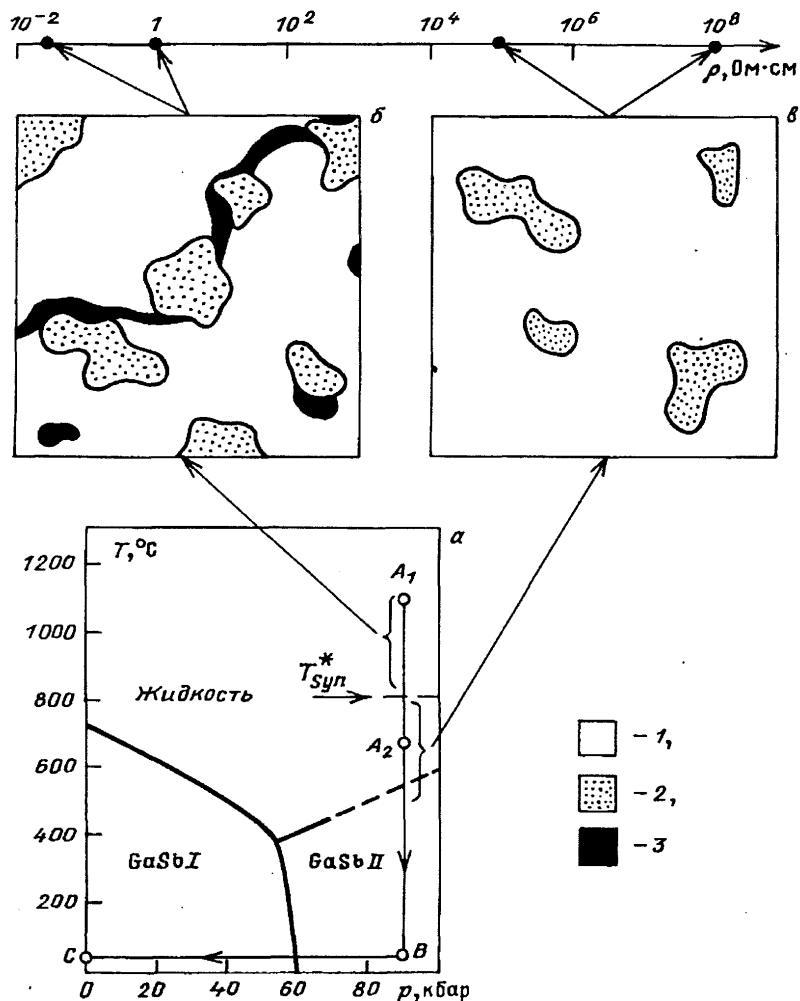


Рис. 10. Схема синтеза объемных образцов аморфного антимонида галлия (а) и структура образцов а-GaSb [84], полученных при различных температурах синтеза (б, в). При синтезе исходный образец GaSb стехиометрического состава давлением переводится через линию фазового перехода GaSbI-GaSbII и фиксируется при p_{syn} . После выдержки при T_{syn} (точка А) образец закаливается к комнатной температуре (точка В), а затем давление снимается (точка С). Процесс $A_1 \rightarrow B \rightarrow C$ приводит к аморфизации и получению металлического образца, а процесс $A_2 \rightarrow B \rightarrow C$ — к синтезу диэлектрического (см. текст). Рис. б, в соответствуют металлическому и диэлектрическому образцу. Для сравнения приведена шкала электропроводности диэлектрических и металлических образцов для $T = 4,2$ К. Цифры обозначают включения различного фазового состава. 1 — аморфная фаза а-GaSb, 2 — кристалл с-GaSb, 3 — фаза Ga_2Sb_{1-x}

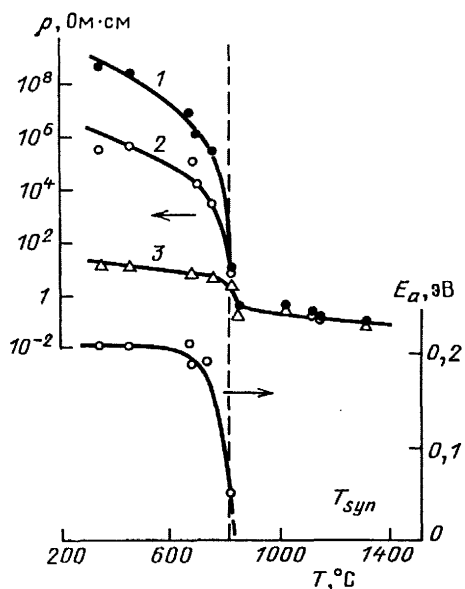


Рис. 11. Изменение электрофизических свойств а-GaSb; кривые $\rho(T_{syn})$ получены при варьировании температуры синтеза. 1 — 4,2 К, 2 — 100 К, 3 — 300 К, 4 — зависимость $E_a(T_{syn})$ [81]

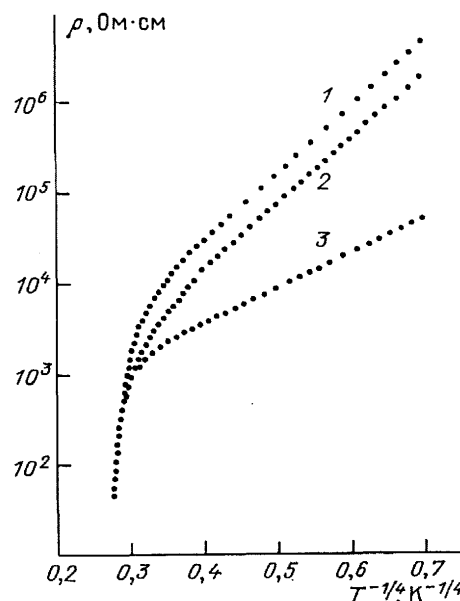


Рис. 12. Прыжковая проводимость у а-GaSb. 1 — $T_{syn} = 350$ °С, 2 — 450 °С, 3 — 670 °С [81]

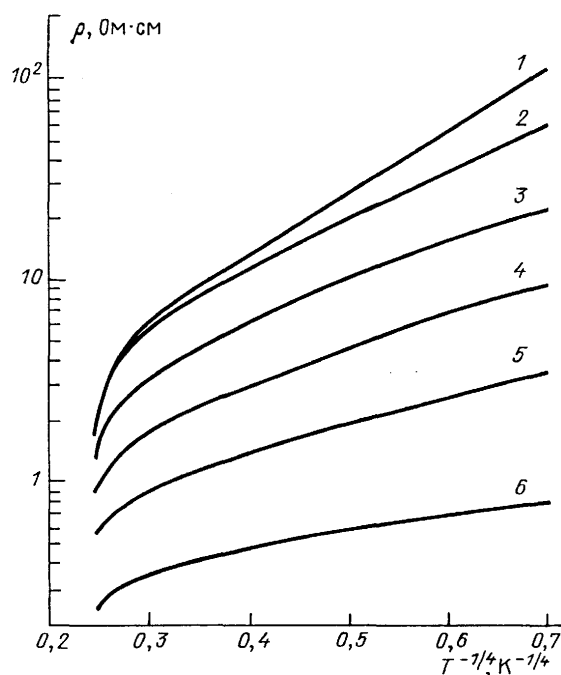


Рис. 13. Изменение параметров прыжковой проводимости при отжиге а-GaSb ($T_{\text{syn}} = 350^\circ\text{C}$, $p_{\text{syn}} = 90$ кбар). 1 — исходное состояние, 2 — $T_{\text{ан}} = 70^\circ\text{C}$, 3 — 80°C , 4 — 90°C , 5 — 100°C , 6 — 110°C

на холодную подложку [83], у которых энергия активации принимает значения в пределах $0,14 - 0,25$ эВ. В то же время для аморфных пленок GaSb параметр T_0 в законе Мотта изменяется в пределах $2,8 \cdot 10^8 - 3,1 \cdot 10^7$ К и существенно превышает максимальные значения T_0 у объемных образцов а-GaSb (см. рис. 12). По-видимому, это различие обусловлено увеличением примерно на порядок радиуса локализации у образцов а-GaSb, полученных в условиях высокого давления.

Анализ рентгеноструктурных данных, приведенный в [81], показывает, что даже в наиболее разупорядоченных образцах а-GaSb сохраняются значительно ослабленные кристаллические линии исходной фазы с-GaSb. Оценки в рамках корреляционной методики [81] ограничивают содержание низкоомной металлической фазы в образцах а-GaSb величиной $\sim 5-10\%$ и, таким образом, включения кристаллической фазы не могут являться единственной причиной возникновения ПМИ при изменении температуры синтеза.

На основании детальных исследований структурных свойств, характеристик сверхпроводящего состояния, области стабильности и особенностей фазового превращения метастабильных фаз в образцах а-GaSb в [81, 84] показано, что основной причиной ПМИ при изменении условий синтеза а-GaSb, является нарушение стехиометрии при термобарической обработке GaSb. Образующиеся при этом сверхпроводящие включения субмикронного размера метастабильной фазы нестехиометрического состава $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ ($x > 0,5$) совместно с субмикронными включениями кристаллической фазы с-GaSb формируют подсетку металлических проводящих каналов, шунтирующих проводимость диэлектрической аморфной матрицы а-GaSb. Более подробно на этом вопросе мы остановимся в разделах 4, 5.

Пошаговая кристаллизация а-GaSb, выполненная для образцов с диэлектрической стороны перехода металл—изолятор, приводит к резкому возрастанию

проводимости среды рис. 13. На начальной стадии отжига при $T_{\text{ан}} = 340-350$ К наблюдаются наиболее существенные изменения параметра T_0 в (26). Аналогично результатам [81] (см. рис. 12) при кристаллизации а-GaSb в этом диапазоне температур отжига величина T_0 уменьшается до значений ~ 200 К.

Следует отметить, однако, что плавного изменения проводимости при кристаллизации диэлектрических образцов а-GaSb практически достичь не удастся, так как небольшое изменение сопротивления образца при температуре отжига обуславливает резкое необратимое возрастание низкотемпературной проводимости среды.

3.3. Переходы металл—изолятор в системе а-GaSb:Cu

3.3.1. Легирование а-GaSb медью

По аналогии с аморфными пленками можно ожидать, что дополнительные возможности управления физическими параметрами аморфных материалов, полученных с помощью высокого давления, будут возникать при введении в аморфную матрицу дополнительно "легирующего" элемента. При этом, если в области сравнительно малых концентраций примеси (не превышающих нескольких мольных процентов) можно говорить о собственно легировании и индуцированном им изменении электронных свойств, то с увеличением концентрации примесь начинает играть роль структурообразующего элемента. Наиболее известным примером этого может служить аморфный гидрогенизированный кремний а-Si:H, в котором концентрация водорода может достигать 60 ат. % [9]. С фундаментальной точки зрения, при рассмотрении подобных систем и, в частности, а-Si:H неясным является вопрос о том, следует ли их рассматривать, как аморфные твердые растворы или как многофазные системы [9].

В рамках использованной в [75—82] схемы синтеза (см. рис. 10) для получения образцов системы а-GaSb:Cu из исходных порошков с-GaSb и Cu требовалось нагревать образцы до температур, существенно превышающих характерную температуру металлизации T_{syn}^* . В этом случае образец системы а-GaSb:Cu с нулевым содержанием меди $x_{\text{Cu}} = 0$ имеет структуру схематически представленную на рис. 10, б и обладает сверхпроводящими свойствами, обусловленными присутствием фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ [81].

Эволюция фазового состава образцов а-GaSb:Cu с ростом x_{Cu} и индуцированные ей изменения физических характеристик этой сложной многофазной системы проанализированы в [85]. Все образцы были синтезированы при $p_{\text{syn}} = 90$ кбар, $T_{\text{syn}} = 1100^\circ\text{C}$, а содержание меди варьировалось в пределах $0 \leq x_{\text{Cu}} \leq 47$ мол. %.

Согласно [85] увеличение концентрации x_{Cu} приводит к существенному изменению электропроводности образцов а-GaSb:Cu (рис. 14). Вначале в интервале концентраций $x_{\text{Cu}} \sim 3$ мол. % происходит подавление сверхпроводимости (рис. 14, кривые 1 и 2), причем величина удельного сопротивления в области $T > 10$ К практически не изменяется, а затем величина ρ начинает возрастать с увеличением x_{Cu} (рис. 14, кривые 3—6) и в области $x_{\text{Cu}} \sim 10$ мол. % квазиметаллический ход $\rho(T) \approx \text{const}$ сменяется активационной зависимостью с энергией активации $E_a \approx 0,17-0,19$ эВ. Полученное значение E_a хорошо согласуется с данными для нелегированной а-GaSb, синтезированной при $T_{\text{syn}} < T_{\text{syn}}^*$ [81].

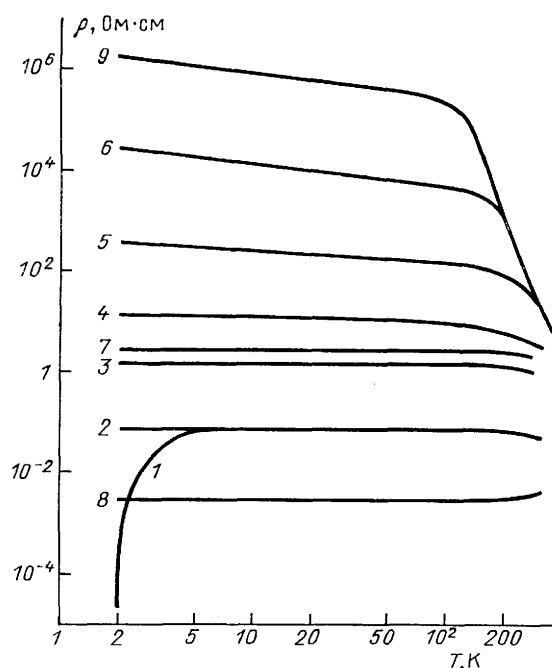


Рис. 14. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов а-GaSb:Cu для различных составов x_{Cu} : 1 — $x_{Cu} = 0$ (нелегированный образец, $T_{syn} > T_{syn}^*$), 2 — 3 ат. %, 3 — 11 ат. %, 4 — 14 ат. %, 5 — 18 ат. %, 6 — 27 ат. %, 7 — 31 ат. %. Для сравнения приведена зависимость $\rho(T)$ для нелегированного образца а-GaSb, полученного при $T_{syn} < T_{syn}^*$ (кривая 9) [85]

Тенденция к росту $\rho(x_{Cu})$ сохраняется вплоть до значений $x_{Cu} \sim 27$ мол. % (рис. 14, кривая 6), после чего удельное сопротивление системы а-GaSb:Cu резко уменьшается (рис. 14, кривые 7, 8) и в области $x_{Cu} \sim 50$ мол. % стабилизируется на уровне $\rho \sim 2 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. При этом полупроводниковый тип зависимости $\rho(T)$ вновь сменяется на металлический.

Интересно, что амплитуда увеличения ρ при варьировании содержания меди составляет $\sim 10^6$ раз, что примерно на 2 порядка меньше, чем в случае ПМИ у а-GaSb, обусловленного изменением T_{syn} (рис. 14; кривая 9 соответствует нелегированному образцу а-GaSb, полученному при $T_{syn} < T_{syn}^*$).

Таким образом, изменения x_{Cu} индуцируют у а-GaSb:Cu вначале переход металл—изолятор, а затем переход изолятор—металл. Для выяснения природы такой трансформации электронных свойств а-GaSb:Cu в [85] был проведен подробный рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов.

3.3.2. Структура образцов а-GaSb:Cu

Структурные факторы рассеяния $a(S)$ для нескольких образцов серии а-GaSb:Cu, полученные выделением когерентной части из кривых $I(S)$ интенсивности рентгеновского рассеяния, приведены на рис. 15. В образцах с малым содержанием меди ($x_{Cu} \leq 15$ мол. %), как и в случае нелегированного а-GaSb, сохраняется небольшая доля кристаллической фазы GaSb. Оценка концентрации кристаллической фазы n_c в образцах системы а-GaSb:Cu, выполненная в рамках корреляционной методики анализа состава фазовых смесей [81], дала величину $n_c \sim 10\%$ в согласии с данными для нелегированного а-GaSb. Пики, отвечающие кристаллу GaSb, для образцов в этом диапазоне концентраций x_{Cu} (рис. 15, а, кривые I) значительно уширены по сравнению с рассеянием от

ненапряженного монокристалла, что соответствует малому размеру кристаллитов $\sim 100-300$ Å.

Дальнейшее увеличение концентрации меди приводит к следующим изменениям в структуре образцов а-GaSb:Cu. В области составов $x_{Cu} \sim 10$ мол. % кристаллические линии а-GaSb (рис. 15, кривые I) пропадают и начинает наблюдаться новая линия в окрестности $S \sim 3$ Å (рис. 15, б, в, кривая II), соответствующая включениям новой кристаллической фазы, отличной от с-GaSb.

Возрастание x_{Cu} в диапазоне $x_{Cu} \geq 10$ мол. % приводит к сильному росту амплитуды новой линии, причем для $x_{Cu} \geq 20$ мол. % наряду с основным пиком интенсивности $S \sim 3$ Å становятся различимы дополнительные линии (рис. 15, в). Это обстоятельство позволило провести идентификацию новой фазы: найдено, что данному набору линий в области $x_{Cu} \geq 10$ мол. % отвечают включения интерметаллида Ga_4Cu_9 [86].

Из рис. 15 видно, что наряду с вкладом в $a(S)$ от включений Ga_4Cu_9 во всем исследованном диапазоне концентраций x_{Cu} наблюдаются широкие максимумы, отвечающие аморфной фазе а-GaSb. Рассмотрим теперь влияние легирования медью на структуру собственно а-GaSb.

Из спектров $a(S)$ (см. рис. 15) были выделены вклады, отвечающие аморфной фазе а-GaSb, которые использовались для расчетов функций радиального распределения (ФРП) атомной плотности и оценок корреляционной длины L_{cor} . ФРП а-GaSb:Cu вычислялись в соответствии со стандартным подходом для многокомпонентной системы [87]. Координата первого пика ФРП образцов системы а-GaSb:Cu $R_1 = 2,6 \pm 0,1$ Å в пределах точности эксперимента не изменялась при варьировании содержания меди. Изменение координационного числа $n_1 = f(x_{Cu})$, рассчитанного из ФРП, приведено на рис. 16, а, кривая 1. Параметр n_1 , соответствующий числу ближайших соседей в структуре а-GaSb:Cu, вначале плавно уменьшается от значения 3,71 ($x_{Cu} = 0$) до 3,66

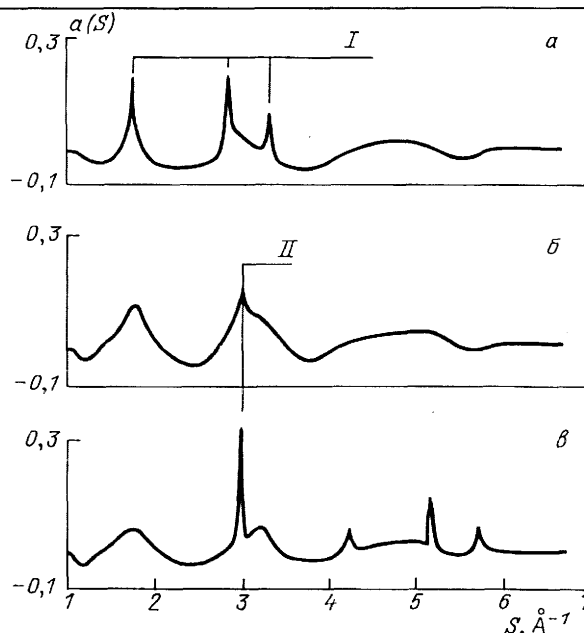


Рис. 15. Структурные факторы рассеяния рентгеновского излучения (Cu — K_{α} -линия, $\lambda = 1,5418$ Å) для образцов а-GaSb:Cu составов. а — $x_{Cu} = 7$ ат. %. б — 11 ат. %. в — 27 ат. %. $s = (4\pi/\lambda) \sin \theta$. I — кристаллические линии а-GaSb, II — линии Ga_4Cu_9 [85]

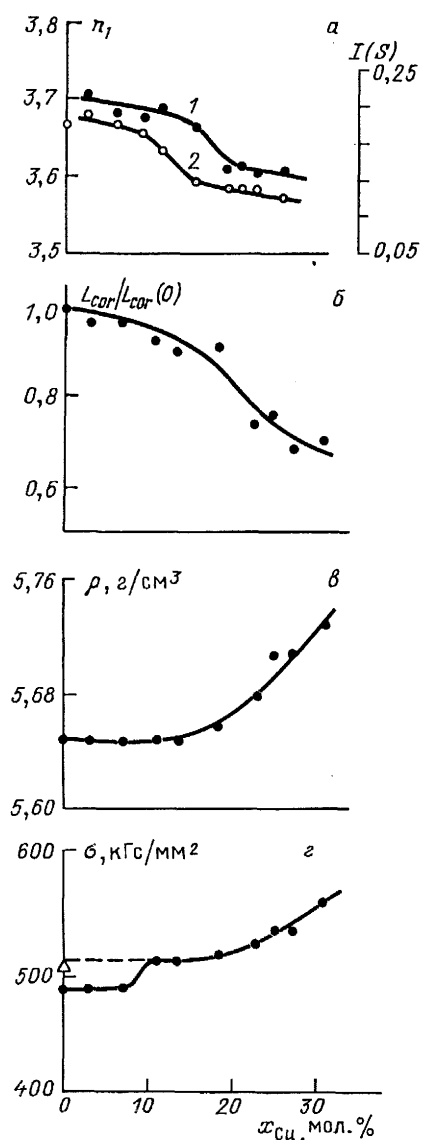


Рис. 16. Концентрационные зависимости: координационного числа n_1 (а), кривая 1), амплитуды первого аморфного максимума (а, кривая 2), корреляционной длины L_{cor} (б), пикнометрической плотности ρ_0 (в), микротвердости σ образцов а-GaSb:Cu (г) (точка Δ соответствует образцу, полученному при $T_{syn} < T_{syn}^*$ с минимальным содержанием кристаллической фазы) [85]

($x_{Cu} \approx 17$ мол.%), затем при $x_{Cu} \geq 17$ мол.% падает до значения 3,61 и стабилизируется в окрестности этой величины в диапазоне концентраций меди $x_{Cu} \geq 20$ мол.%. При расчете ФРП использовались значения плотности образцов а-GaSb:Cu (рис. 16, в). Участок плавного уменьшения координационного числа соответствует диапазону концентраций $x_{Cu} < 20$ мол.%, в котором сохраняется неизменной пикнометрическая плотность исследуемых образцов ($\rho \approx 5,56$ г/см³).

Корреляционная длина L_{cor} аморфной фазы а-GaSb:Cu, характеризующая пространственные размеры областей, в которых сохраняется ближний порядок структуры, рассчитывалась по формуле [88]:

$$L_{cor} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_0}, \quad (27)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, θ_0 и $\Delta(2\theta)$ соответственно координата и полуширина (на

уровне половины амплитуды) первого аморфного максимума. Оцененный таким образом средний размер области когерентного рассеяния аморфной матрицы для фазы а-GaSb:Cu монотонно убывает с ростом x_{Cu} во всем исследованном диапазоне концентраций (рис. 16, б).

Приведенный рентгеноструктурный анализ позволяет предположить следующую картину фазовых превращений и обусловленного ими изменения морфологии образцов а-GaSb:Cu [85]. Вначале ($x_{Cu} \leq 10$ мол.%) введение меди приводит к исчезновению кристаллических включений в матрице а-GaSb. На этой стадии медь, встраиваясь в решетку GaSb, выступает в роли "аморфизатора", т. е. агента, облегчающего разупорядочение структуры антимонида галлия. Действительно, рассматривая в качестве дефектов неупорядоченной сетки а-GaSb атомы меди, следует ожидать, что с ними будет связано дополнительное искажение длин и углов связей, т. е. дополнительное разупорядочение системы. Такое поведение может проявляться в изменениях ближнего порядка (среднего координационного числа n_1) и промежуточного порядка (корреляционная длина L_{cor}), что и наблюдается экспериментально (рис. 16, а, б).

В области $x_{Cu} > 10$ мол.% происходит качественная перестройка фазового состава образцов а-GaSb:Cu: включения с-GaSb исчезают и вместо них возникают включения интерметаллида Ga_4Cu_9 . Наиболее вероятно, что при $x_{Cu} \sim 10$ мол.% достигается "предел растворимости" меди в аморфной фазе а-GaSb и избыточная медь начинает связывать галлий и выделяться в виде включений Ga_4Cu_9 . При дальнейшем увеличении x_{Cu} доля объема образца, занятого фазой Ga_4Cu_9 , увеличивается, однако качественных изменений морфологии системы, согласно данным рентгеноструктурного анализа [85], больше не происходит.

Необходимо подчеркнуть, что изменения характеристик собственно аморфной фазы а-GaSb:Cu происходят во всем исследованном диапазоне x_{Cu} (рис. 16, а, б), хотя при превышении "предела растворимости" микроскопический механизм этих изменений должен, по-видимому, качественно отличаться от случая $x_{Cu} \leq 10$ мол.%. Если при $x_{Cu} \leq 10$ мол.% медь встраивается в неупорядоченную сетку а-GaSb, то при $x_{Cu} > 10$ мол.% начинается доминировать образование включений фазы Ga_4Cu_9 . С точки зрения аморфной матрицы, удаление из нее атомов галлия (идущих на формирование Ga_4Cu_9) будет приводить к образованию вакансий в галлиевой подсетке при сохранении концентрации атомов меди в аморфной фазе а-GaSb:Cu. Естественно допустить, что такой механизм дефектообразования будет приводить к появлению большого числа оборванных связей, что проявится в тенденции к уменьшению координационного числа n_1 . Отметим, что если концентрация вакансий превысит некоторый предел, то следует ожидать релаксации структуры ближнего порядка неупорядоченной сетки с резким изменением первого координационного числа. В [85] предполагается, что именно такой процесс ответствен за резкое изменение n_1 при $x_{Cu} \sim 17$ мол.% (рис. 16, а, кривая 1).

Описанная картина фазовых превращений у образцов а-GaSb:Cu подтверждается также исследованием концентрационных зависимостей микротвердости $\sigma(x_{Cu})$ (рис. 16, г), причем $\sigma(x_{Cu})$ имеет скачок при $x_{Cu} \approx 10$ мол.%, а затем монотонно возрастает. В области

$x_{\text{Cu}} > 10$ мол. % рост микротвердости связывается в [85] с появлением в объеме образца более жестких и более плотных металлических включений, обуславливающих также плавный рост плотности образцов а-GaSb:Cu (рис. 16, е).

Скачок $\sigma(x_{\text{Cu}})$ при $x_{\text{Cu}} \approx 10$ мол. % связывается в [85] с исчезновением кристаллических включений с-GaSb и связанных с ними межфазных границ, которые могут выступать в роли "слабых звеньев", ограничивающих прочностные характеристики многофазной системы [89]. При этом амплитуда скачка σ в системе а-GaSb:Cu в точности соответствует изменению микротвердости при варьировании содержания кристаллического антимонида галлия в нелегированном а-GaSb (рис. 16, з [85]).

Для исследования влияния примеси меди на нестехиометрическую метастабильную фазу $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ (рис. 10, а), образующую совместно с включениями с-GaSb подсетку металлических каналов в аморфной матрице а-GaSb, в [85] регистрировались также кривые дифференциального термического анализа (ДТА) системы а-GaSb:Cu. В [85] обнаружено, что введение даже небольших количеств меди ($x_{\text{Cu}} \sim 3$ мол. %), приводит к уменьшению ширины основного пика тепловыделения. В этом же диапазоне концентраций наблюдается полное подавление дополнительной особенности ДТА в области $T \sim 300^\circ\text{C}$. Не останавливаясь на деталях ДТА-спектров образцов системы, отметим лишь, что анализ данных ДТА приводит авторов [85] к выводу о том, что уже в области $x_{\text{Cu}} \geq 3$ мол. % при синтезе а-GaSb:Cu нестехиометрическая фаза $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ не образуется.

3.3.3. Влияние примеси меди на гальваномагнитные и термоэлектрические свойства а-GaSb

Полученные в [85] данные о структуре образцов а-GaSb:Cu позволили авторам исследовать влияние примеси меди на электрофизические, гальваномагнитные и термоэлектрические явления с тем, чтобы установить причину переходов металл—изолятор и изолятор—металл в этой системе. С этой целью в [85] рассмотрены концентрационные зависимости удельного сопротивления $\rho(x_{\text{Cu}})$, коэффициента Холла $R(x_{\text{Cu}})$, холловской подвижности $\mu_H(x_{\text{Cu}})$ и коэффициента Зеебека $S(x_{\text{Cu}})$ (рис. 17).

Характерные диапазоны I—III изменения параметра x_{Cu} (см. рис. 17) определяют интервалы изменения структуры или физических свойств образцов а-GaSb:Cu. Граница между областями II и III определяется по резкому уменьшению удельного сопротивления (рис. 17, а), соответствующему переходу изолятор—металл. При этом структура образцов в диапазонах II и III не имеет качественных различий.

Поскольку в областях II и III с ростом x_{Cu} происходит увеличение доли объема образца, занятого металлической фазой Ga_4Cu_9 , естественно объяснить переход изолятор—металл возникновением протекания по системе металлических включений Ga_4Cu_9 , удельное сопротивление которых ρ_M существенно меньше удельного сопротивления аморфной матрицы а-GaSb:Cu — ρ_D .

Не вызывает затруднений и интерпретация перехода металл—изолятор (переход из области I в область II), при котором с увеличением концентрации меди вначале исчезают включения низкоомной нестехиометрической аморфной фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ с $x > 0,5$, а при $x_{\text{Cu}} \sim 10$ мол. %

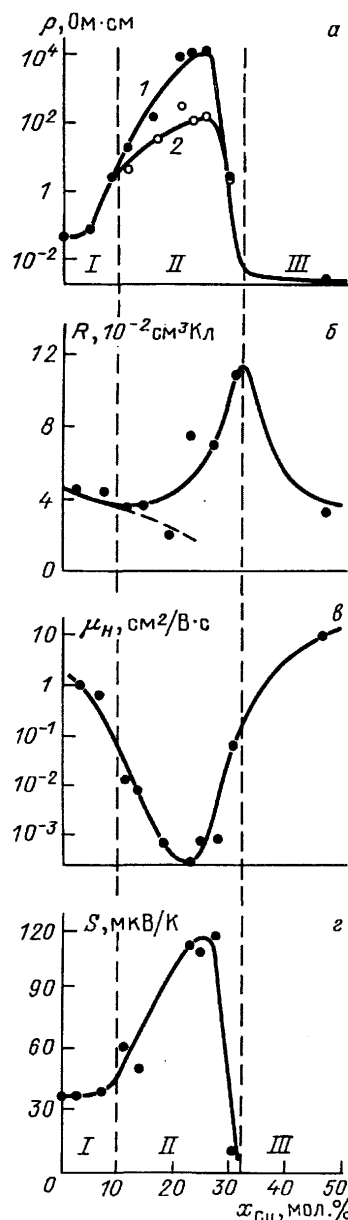


Рис. 17. Концентрационные зависимости: удельного сопротивления $\rho(T, x_{\text{Cu}})$ (а) ($T = 4,2 \text{ K}$ — кривая 1, $T = 300 \text{ K}$ — кривая 2), коэффициента Холла $R(x_{\text{Cu}}, 300 \text{ K})$ (б), холловской подвижности $\mu_H(x_{\text{Cu}}, 300 \text{ K})$ (в), коэффициента Зеебека $S(x_{\text{Cu}}, 300 \text{ K})$ для образцов а-GaSb:Cu (г). На рис. б сплошная линия — модельный расчет по формуле (18) в рамках теории Шкловского, пунктир — изменение R в результате легирования аморфной матрицы [85]

пропадают кристаллические включения. В результате низкоомные каналы, шунтирующие электропроводность аморфной матрицы у образцов, полученных при $T_{\text{syn}} > T_{\text{syn}}^*$ [81], не образуются, удельное сопротивление возрастает и возникает полупроводниковый ход кривых $\rho(T)$, характерный для проводимости по аморфной фазе а-GaSb (см. рис. 12). При этом уже в пределе низких концентраций x_{Cu} в области I происходит подавление сверхпроводящих свойств образцов. Из рис. 17, а хорошо видно, что граница между областями I и II, соответствующая изменению структуры системы, совпадает с точкой перехода металл—изолятор (рис. 17, кривые 1, 2).

Наиболее сложным является поведение образцов системы а-GaSb:Cu в области II, где протекание по

фазе Ga_4Cu_9 отсутствует, причем существует достаточно протяженный интервал концентраций 10 мол. % $\leq x_{\text{Cu}} \leq 20$ мол. %, где шунтирующее влияние металлических включений невелико, и изменение физических характеристик системы определяется, главным образом, свойствами собственно аморфной фазы $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$. При этом ситуация осложняется тем, что в области II происходит изменение этих свойств, т. е. необходимо учитывать совместно эффект металлических включений и изменения свойств диэлектрической аморфной матрицы.

Как следует из рис. 17, а, в области II наблюдается сильный (на 4 порядка при гелиевой температуре и на 2 порядка при комнатной температуре) рост $\rho(x_{\text{Cu}})$. Однако если бы сопротивление аморфной фазы ρ_d оставалось бы постоянным, то в этой области величина удельного сопротивления должна была бы не возрастать с ростом x_{Cu} , а убывать из-за шунтирующего действия металлических включений с $\rho_m \ll \rho_d$.

Исследования поведения коэффициента Холла $R(T = 300 \text{ К}, H < 150 \text{ кЭ})$ в $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$ выявили сложный немонокотонный характер концентрационной зависимости R_H (рис. 17, б) [85], причем величина R достигает максимума на границе областей II и III (точка перехода изолятор—металл, порог протекания по металлической фазе Ga_4Cu_9).

Данные $\rho(x_{\text{Cu}})$ и $R(x_{\text{Cu}})$ (рис. 17, а, б) для $T = 300 \text{ К}$ позволяют рассчитать значения холловской подвижности μ_H (рис. 17, в). Видно, что в области $0 \leq x_{\text{Cu}} \leq 20$ мол. % величина μ_H уменьшается более чем на 4 порядка, достигает минимума $\mu_H \sim 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при $x_{\text{Cu}} \sim 20$ мол. %, после чего возрастает до величины $\mu_H \sim 10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Концентрационная зависимость коэффициента Зеебека $S(x_{\text{Cu}})$ показана на рис. 17, г. Кривая $S(x_{\text{Cu}})$ практически повторяет поведение кривой $\rho(x_{\text{Cu}})$ удельного сопротивления, с той разницей, что амплитуда изменения коэффициента Зеебека в области II составляет

$$\frac{S(x_{\text{Cu}} = 25 \text{ ат. \%})}{S(x_{\text{Cu}} = 0)} = 2$$

в отличие от изменения на два порядка в проводимости системы. Знак $S(x_{\text{Cu}})$, так же как и коэффициента Холла $R(x_{\text{Cu}})$, соответствует материалу p-типа.

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты (см. рис. 17) с точки зрения существующих теоретических представлений. Очевидно, что при $x_{\text{Cu}} > 10$ мол. % (области II и III) рассмотрение надо проводить в рамках модели диэлектрической среды, содержащей металлические включения. При этом в силу условия $\rho_D \gg \rho_M$, следующего из данных рас. 17, а, в первом приближении металлические включения можно считать идеальными проводящими.

Используя соотношения (16) — (18) для коэффициента Холла и коэффициента Зеебека такой двухкомпонентной среды [56—58], предположим, что доля объема, занятого металлической фазой x_m для $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$ пропорциональна $x_{\text{Cu}} : x_m = \alpha x_{\text{Cu}}$. Обозначим $\tau = 1 - (x_{\text{Cu}}/x_c)$, где x_c — порог протекания по металлической фазе.

Из формулы (18) следует, что при определенных условиях $R_H(x_{\text{Cu}})$ может иметь максимум в окрестности порога подвижности. Однако при сопоставлении формул

(11), (16), (18) с экспериментом необходимо иметь в виду, что в случае $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$ параметры ρ_D , R_D и S_D будут также зависеть от x_{Cu} . Для простоты оценок положим, что $R_M = \text{const}$ и $S_M = \text{const}$. Кроме того, из рис. 17, г следует, что для $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$ справедливо соотношение $S_D \gg S_M$.

Как видно из формул (11), (16), (18), зависимость характеристик аморфной матрицы $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$ от содержания меди по-разному сказывается на поведении физических величин, описывающих систему в целом. Наиболее существен этот эффект в случае удельного сопротивления ρ и коэффициента Зеебека S , в то время как в выражении для коэффициента Холла член, содержащий R_D , быстро (как τ^{2q}) убывает по мере приближения к порогу подвижности и в перколяционной области эффект Холла определяется R_M (см. формулу (18)). Поэтому при моделировании концентрационной зависимости $R(x_{\text{Cu}})$ в первом приближении можно положить $R_D \approx \text{const}$. Заметим, что расчет в указанном приближении имеет еще и тот смысл, что он учитывает только эффект включений и по отклонению экспериментальных точек от теоретической зависимости (18) можно судить о легировании аморфной фазы $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$.

В рамках сделанных предположений для аппроксимации экспериментальных данных формулой (18) необходимо задать два параметра A и γ , причем первый из них может быть непосредственно оценен по амплитуде максимума R и в случае $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$ составляет $A \approx 2,5$. В результате единственным подгоночным параметром является величина γ , причем наилучшее согласие модели и эксперимента достигалось при $\gamma \approx 10$ ($\Delta \sim 0,1 x_c$). Из рис. 17, б (сплошная линия — расчет, точки — эксперимент) видно, что модель Шкловского правильно передает форму кривой $R(x_{\text{Cu}})$ во всем исследованном диапазоне концентраций меди, в том числе, наличие максимума коэффициента Холла на пороге протекания.

Вместе с тем в [85] отмечается более сильное убывание коэффициента Холла в области $x_{\text{Cu}} \leq 20$ мол. % по сравнению с аппроксимацией (18). Такое поведение согласуется с предложенной в предыдущем разделе моделью дефектообразования у $\text{a-GaSb}:\text{Cu}$. Действительно, в этом диапазоне x_{Cu} концентрация включений Ga_4Cu_9 невелика, их присутствие не оказывает заметного шунтирующего влияния на характеристики системы, и концентрационная зависимость $R(x_{\text{Cu}})$ отражает изменение концентрации носителей. Согласно сделанным предположениям, образование фазы Ga_4Cu_9 сопровождается генерацией дефектов вакансионного типа. Известно [90], что для GaSb дефекты такого рода служат источником носителей p-типа и в результате с увеличением x_{Cu} концентрация дырок растет, а $R_D(x_{\text{Cu}})$ убывает. В результате экспериментальные точки $R(x_{\text{Cu}})$ для $x_{\text{Cu}} \leq 20$ мол. % отклоняются вниз от теоретической кривой (рис. 17, б).

Вернемся теперь к обсуждению концентрационной зависимости $\rho(x_{\text{Cu}})$ в области II. Проведенный анализ показывает, что увеличение $\rho(x_{\text{Cu}})$ в системе происходит несмотря на рост концентрации носителей и шунтирующее действие включений с металлической проводимостью. Для выяснения причин такого роста рассмотрим поведение подвижности $\mu_H(x_{\text{Cu}})$.

Как и следовало ожидать, в области II вплоть до концентраций $x_{\text{Cu}} \sim 20$ мол. % наблюдается сильное (на три порядка) уменьшение холловской подвижности.

Поскольку шунтирующее влияние металлических включений не слишком велико, следует предположить, что это уменьшение отражает изменение характера рассеяния в аморфной фазе $a\text{-GaSb}:\text{Cu}$. В перколяционной области $x_{\text{Cu}} \geq 20$ мол. % эффективная подвижность возрастает, что обусловлено постепенным переходом к проводимости по насыщенным дефектам интерметаллической фазе Ga_4Cu_9 .

Анализируя причины уменьшения холловской подвижности, авторы [85] приходят к выводу о том, что в $a\text{-GaSb}:\text{Cu}$ с ростом $x_{\text{Cu}} < 20$ мол. % происходит усиление рассеяния на локализованных дефектах и на флуктуациях потенциала в аморфной матрице. Об этом свидетельствует уменьшение координационного числа n_1 и корреляционной длины L_{cor} (см. рис. 16) в исследуемом диапазоне концентраций. Изменение n_1 следует интерпретировать как изменение числа дефектов аморфной сетки, т. е. центров рассеяния носителей тока, причем при уменьшении n_1 число рассеивателей возрастает. В то же время корреляционная длина L_{cor} характеризует не только пространственное расположение атомов, но и определяет пространственный масштаб флуктуаций различных физических характеристик в аморфной среде, в частности, случайного потенциала, в котором движутся носители заряда. Поэтому уменьшение L_{cor} означает, что случайный потенциал становится более "изорванным", что также ведет к усилению рассеяния.

В заключении настоящего раздела проанализируем вопрос о связи зависимостей $\rho(x_{\text{Cu}})$ и $S(x_{\text{Cu}})$. Согласно [7] в том случае, когда проводимость аморфного полупроводника определяется активацией на порог подвижности ρ_D и S_D связаны соотношением

$$\ln(\rho_D \sigma_{\min}) = \frac{eS_D}{k_B} - 1, \quad (28)$$

где e — заряд электрона, k_B — постоянная Больцмана, $\sigma_{\min} = 0,026 e^2 / \hbar L$ — минимальная металлическая проводимость; здесь L — характерная длина, на которой утрачивается "память" о фазе волновой функции носителя заряда.

Очевидно, что указанный механизм проводимости может отвечать образцам с минимальными значениями подвижности, когда на кривых $\rho(T)$ наблюдаются отчетливые активационные участки. Для определенности рассмотрим образец с $x_{\text{Cu}} = 27$ мол. %, имеющий $\rho(300 \text{ K}) \approx 100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Воспользовавшись формулой (11), легко показать, что в этом случае $\rho_D \sim 640 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Если величина S_D известна, то с помощью соотношения (28) легко оценить σ_{\min} . Так как связь S и S_D зависит от соотношения теплопроводностей K_D и K_M , рассмотрим существующие возможности. В случае $K_D \ll K_M$ и $S \approx S_D$ с помощью (28) находим $\sigma_{\min} \sim 2 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, что соответствует длине $L \sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, которые едва ли возможны в аморфном полупроводнике на краю подвижности. В пределе $K_D \sim K_M$ для расчета S_D служит формула (16), из которой при $S_D \gg S_M$ и $S \approx 120 \text{ мкВ/К}$ (рис. 17, з) следует, что $S_D \approx 770 \text{ мкВ/К}$. Используя это значение, находим $\sigma_{\min} \sim 4,3 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ и $L \sim 140 \text{ Å}$. Последняя оценка σ_{\min} согласуется с величиной предэкспоненциального множителя в активационном законе для удельного сопротивления $\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T)$: согласно данным рис. 14 в рассматриваемой области концентраций

$$\rho_0^{-1} \sim \sigma_{\min} \sim 2,3\text{--}5,5 (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}.$$

Таким образом, в случае $a\text{-GaSb}:\text{Cu}$ влияние металлических включений описывается одинаковым перколяционным законом для ρ и S , что соответствует случаю $K_D \sim K_M$. Это обстоятельство, а также условие связи (28), которое хорошо согласуется с экспериментальными данными, обеспечивает сходство концентрационных зависимостей $\rho(x_{\text{Cu}})$ и $S(x_{\text{Cu}})$.

3.4. Переходы металл—изолятор в системе $a\text{-GaSb}:\text{Ge}$

3.4.1. Легирование $a\text{-GaSb}$ германием

Известно, что примесь Ge в полупроводнике группы A^3B^5 является амфотерной [92] и ее тип электрической активности зависит от сорта замещаемого атома. В случае галлийсодержащих A^3B^5 , в частности GaSb , германий, как правило, замещает галлий, что приводит к проводимости n-типа. Поэтому по изменению характера проводимости системы можно судить о микроскопических механизмах изменения структуры образцов системы $a\text{-GaSb}:\text{Ge}$. Кроме того, в такой системе возможно получение образцов АПВД n-типа. Отметим, что все исследованные до сих пор АПВД обладали исключительно дырочным типом проводимости [5, 81, 85], что существенно ограничивало их потенциальные практические приложения.

Таким образом, исследование системы $a\text{-GaSb}:\text{Ge}$ предоставляет значительно более широкие возможности для варьирования свойств непосредственно полупроводниковой аморфной матрицы [91]. Кроме того, всестороннее исследование образцов системы $a\text{-GaSb}:\text{Ge}$, синтезированных как по схеме $A_1\text{—B—C}$ (см. рис. 10) (металлические образцы), так и без дополнительного перегрева — $A_2\text{—B—C}$ (диэлектрические образцы), позволяет реализовать последовательность переходов металл—изолятор, меняя состав и структуру фаз, образующих подсетку металлических каналов в аморфной матрице.

3.4.2. Структура образцов $a\text{-GaSb}:\text{Ge}$

Типичный результат для структурного фактора интенсивности рентгеновского рассеяния $(\text{Cu} - K_\alpha) a(S)$ для $a\text{-GaSb}:\text{Ge}$ приведен на рис. 18, а. В [91] найдено, что в диапазоне концентраций германия $x_{\text{Ge}} < 23$ мол. % наряду с осциллирующей кривой $a(S)$, характерной для тетраэдрической аморфной фазы $a\text{-GaSb}$ наблюдаются кристаллические линии (на рис. 18, I они обозначены пунктиром). Наиболее интенсивные линии (набор I) отвечают фазе c-GaSb, а линия II — кристаллическому германию c-Ge.

С увеличением содержания германия относительная амплитуда кристаллической линии c-GaSb I_C/I_0 (где $I_0 = I_C + I_a$, I_a — амплитуда первого аморфного максимума) для первого максимума функции $a(S)$ вначале немного возрастает, затем при $x_{\text{Ge}} > 8$ мол. % начинает уменьшаться и при $x_{\text{Ge}}^* \sim 23$ мол. % обращается в ноль (см. вставку на рис. 18, а). Дальнейшее увеличение концентрации германия вплоть до $Z_{\text{Ge}} \sim 80$ мол. % не приводит к появлению каких-либо кристаллических линий и функция $a(S)$ приобретает вид, изображенный на рис. 18, а сплошной линией.

Таким образом, с увеличением x_{Ge} образцы $a\text{-GaSb}$ эволюционируют от гетерогенной структуры, схематически показанной на рис. 10, к пространственно одно-

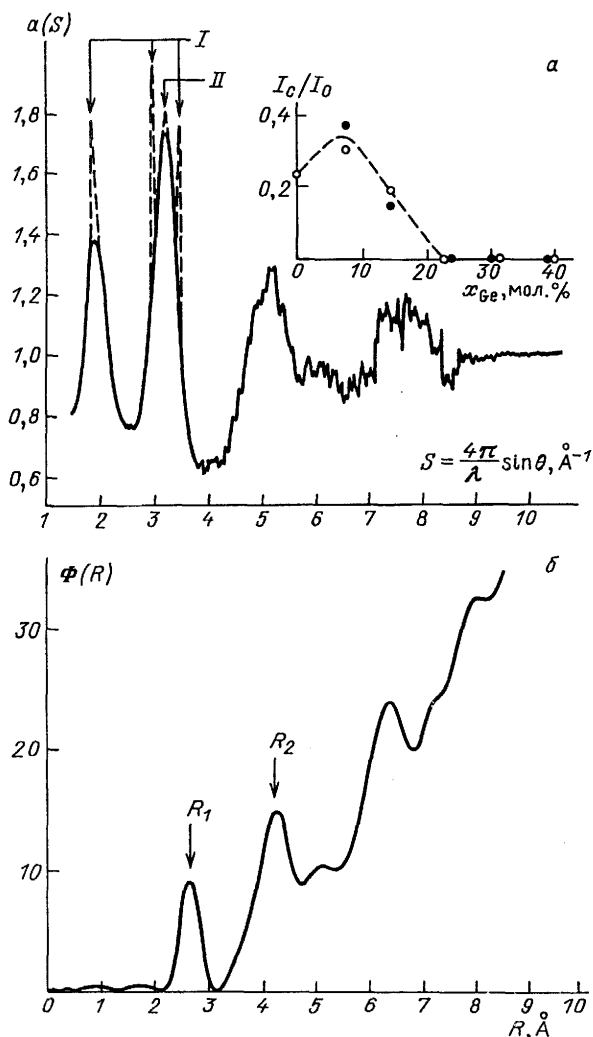


Рис. 18. Структура образцов a-GaSb:Ge. а — Структурный фактор. б — Функция радиального распределения для образца с $x_{\text{Ge}} = 36,7$ мол. % ($T_{\text{syn}} = 400^\circ\text{C}$). Пунктиром обозначены кристаллические линии для $x_{\text{Ge}} = 14,4$ мол. % (I — фаза c-GaSb, II — фаза c-Ge). На вставке показано изменение относительной амплитуды кристаллических линий в результате легирования (металлические образцы обозначены темными точками, диэлектрические — светлыми) [91]

родной случайной сетке a-GaSb:Ge. При этом ситуация существенно отличается от случая легирования медью, поскольку для образцов системы a-GaSb:Ga характерен предел растворимости меди в аморфной матрице [85]. В случае примеси германия ситуация оказывается противоположной — при увеличении x_{Ge} система становится более однородной, причем такое поведение сохраняется по крайней мере до $x_{\text{Ge}} \sim 80$ мол. %.

В результате анализа кривых $a(S)$ рис. 18 в [91] были определены концентрационные зависимости радиусов первой и второй координационных сфер R_1 и R_2 (положение первого и второго максимума $\Phi(R)$) и концентрационные зависимости соответствующих координационных чисел n_1 и n_2 (площадь под первым и вторым максимумом $\Phi(R)$).

В [91] обнаружено, что у образцов a-GaSb:Ge в диапазоне $Z_{\text{Ge}} < 50$ мол. % координационное число $n_1 \approx 4$ и радиус второй координационной сферы $R_2 \approx 4,22 \pm 0,01 \text{Å}$ практически не зависят от концентрации германия. Значение $n_1 \approx 4$ отвечает тетраэдрическому характеру связей в аморфной сетке a-GaSb:Ge.

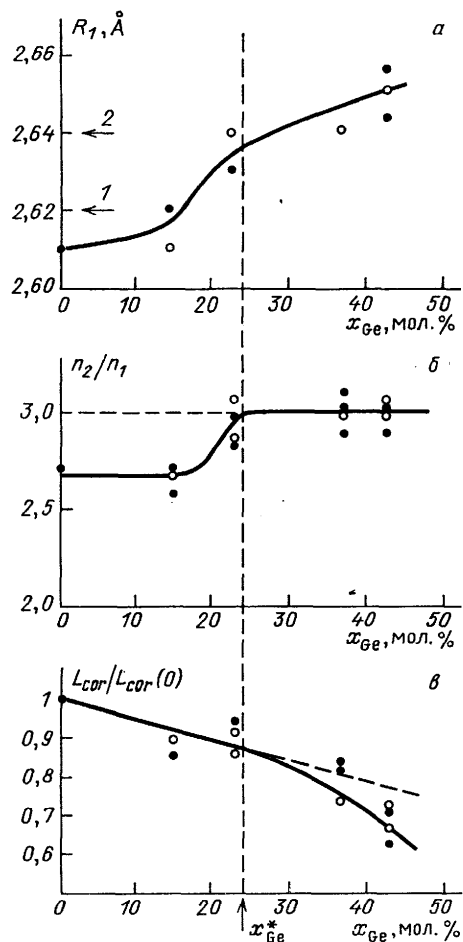


Рис. 19. Концентрационные зависимости структурных параметров. Светлые точки — диэлектрические образцы ($T_{\text{syn}} = 400^\circ\text{C}$), темные точки — металлические ($T_{\text{syn}} = 1100^\circ\text{C}$) [91]

В то же время параметры R_1 , n_2 и L_{cor} существенно зависят от уровня легирования (рис. 19). Радиус первой координационной сферы R_1 увеличивается с x_{Ge} от $R_1 = 2,61 \pm 0,01 \text{Å}$ ($x_{\text{Ge}} = 0$) до $R_1 = 2,65 \pm 0,01 \text{Å}$ ($x_{\text{Ge}} \sim 42$ мол. %) (рис. 19, а). Одновременно (рис. 3, б) отношение n_2/n_1 изменяется от n_2/n_1 до $2,7$ $n_2/n_1 \approx 3$ (последнее значение характерно для тетраэдрической сетки, не содержащей дефектов, для которой $n_1 = 4$ и $n_2 = 12$). В указанном концентрационном диапазоне корреляционная длина L_{cor} уменьшается на $\sim 30\%$, при этом $L_{\text{C}}(x_{\text{Ge}} = 0) \sim 20 \text{Å}$, в соответствии с [85].

Авторы [91] отмечают, что увеличение $R_1(x_{\text{Ge}})$ (см. рис. 19) является аномальным и противоречит стандартным представлениям о легировании полупроводниковых материалов, поскольку ковалентные радиусы для атомов Ga, Sb и Ge ($R_{\text{Ga}}^{\text{c}} = 1,26 \text{Å}$, $R_{\text{Sb}}^{\text{c}} = 1,36 \text{Å}$ и $R_{\text{Ge}}^{\text{c}} = 1,22 \text{Å}$ [92—94]) предусматривают в среднем уменьшение межатомного расстояния при введении германия, как примеси с меньшим ковалентным радиусом [94].

Величина R_1 в области $x_{\text{Ge}} < 15$ мол. % оказывается близкой к сумме ковалентных радиусов $R_{\text{Ga}}^{\text{c}} + R_{\text{Sb}}^{\text{c}} =$

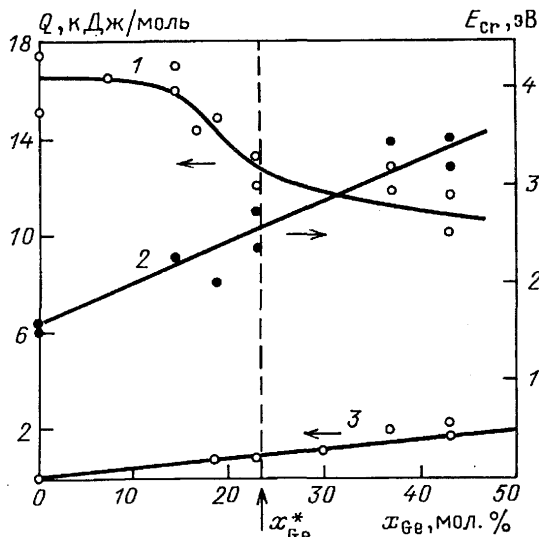


Рис. 20. Теплота кристаллизации (1) [91] и энергия активации кристаллизации (2) для образцов а-GaSb:Ge; 3 — данные $Q(x_{\text{Ge}})$ для метастабильного твердого раствора $\text{GaSb}_{1-x}\text{Ge}_x$, который образуется при кристаллизации а-GaSb:Ge [91]

$= 2,62 \text{ \AA}$ (рис. 19, а, 1). Такая аппроксимация длины связи оказывается достаточно грубой в случае с-GaSb. Для кристалла антимонида галлия $R_1 = \sqrt{3/4}a = 2,64 \text{ \AA}$, где $a = 6,096 \text{ \AA}$ — длина ребра элементарного куба [95] (рис. 19, а, 2). Следовательно, образцы аморфного антимонида галлия оказываются более плотными по сравнению с ненапряженной бездефектной кристаллической сеткой.

Полученные данные позволяют предположить [91], что механизм, обуславливающий anomальное изменение структуры образцов а-GaSb:Ge при увеличении уровня легирования, заключается в следующем. Исходные ($x_{\text{Ge}} = 0$) образцы а-GaSb содержат достаточное количество локально напряженных областей с уменьшенной (по сравнению с равновесной) длиной связи. В результате оказывается справедливым неравенство $R_1 \sim R_c^{\text{Ga}} + R_c^{\text{Sb}} < \sqrt{3/4}a$. Можно ожидать, что указанные структурные нарушения связаны с граничными областями между аморфной и кристаллической фазой, характеризующиеся резким изменением параметра порядка, для которых наиболее вероятно концентрация остаточных напряжений. Отметим, что именно в граничной области для металлических образцов расположена металлическая фаза $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ [81, 85].

Введение примеси германия приводит к эффективной релаксации напряжений в аморфной сетке GaSb и в результате R_1 увеличивается до значений близких к равновесным $R_1 \sim \sqrt{3/4}a$. Этот процесс изменения структуры сопровождается перераспределением атомной плотности между первой и второй координационными сферами (изменение отношения n_1/n_2). Одновременно релаксация напряжений аморфной сетки приводит к "доаморфизации" включений кристаллической фазы. Отметим, что такого рода дополнительное разупорядочение аморфной структуры наблюдалось ранее в сплавах Cu-Sn, Cu-Al при механическом воздействии [96].

В поддержку используемой модели свидетельствуют и концентрационная зависимость теплоты Q и энергии активации E_{cr} кристаллизации (рис. 20). Очевидно, что при кристаллизации выделяется энергия, связанная с разупорядочением, в том числе и запасенная в аморфной

фазе в виде различных локальных напряжений. Уменьшение объемной доли напряженных областей должно приводить к уменьшению Q , что и наблюдается экспериментально: $Q(x_{\text{Ge}})$ убывает при увеличении x_{Ge} (рис. 20, кривая 1). В то же время, релаксация напряжений в аморфной сетке должна приводить также к повышению стабильности аморфной структуры. В результате величина барьера в конфигурационном пространстве, разделяющего стабильные и метастабильные состояния, увеличится. Поэтому величина энергии активации кристаллизации E_{cr} будет возрастать при увеличении концентрации германия (рис. 20, кривая 2).

3.4.3. Особенности концентрационных зависимостей кинетических характеристик у а-GaSb:Ge

Структурный переход у а-GaSb:Ge, реализующийся при $x_{\text{Ge}} = x_{\text{Ge}}^*$, отчетливо проявляется в концентрационных зависимостях кинетических коэффициентов у исследованных образцов (рис. 21).

В окрестности $x_{\text{Ge}} = x_{\text{Ge}}^*$ в а-GaSb:Ge наблюдается ПМИ, удельное сопротивление металлических образцов скачком увеличивается на шесть порядков при $T = 100 \text{ K}$ и в дальнейшем проводимость металлических и диэлектрических образцов практически совпадают (рис. 21, а).

Концентрационные зависимости коэффициента Зеебека $S(x_{\text{Ge}})$ также обнаруживают наличие особенности при $x = x_{\text{Ge}}^*$. Для металлических образцов (рис. 21, б, кривая 1) в точке перехода наблюдается скачок — величина S возрастает приблизительно в сто раз. У диэлектрических образцов (рис. 21, б, кривая 2) термо-э.д.с. плавно увеличивается с x_{Ge} , а точка $x_{\text{Ge}} = x_{\text{Ge}}^*$ соответствует точке перегиба кривой $S(x_{\text{Ge}})$. Для всех исследованных образцов знак коэффициента Зеебека соответствовал материалу р-типа.

Одной из причин, обуславливающих такое поведение $\rho(x_{\text{Ge}})$ и $S(x_{\text{Ge}})$, является исчезновение в области $x > x_{\text{Ge}}^*$

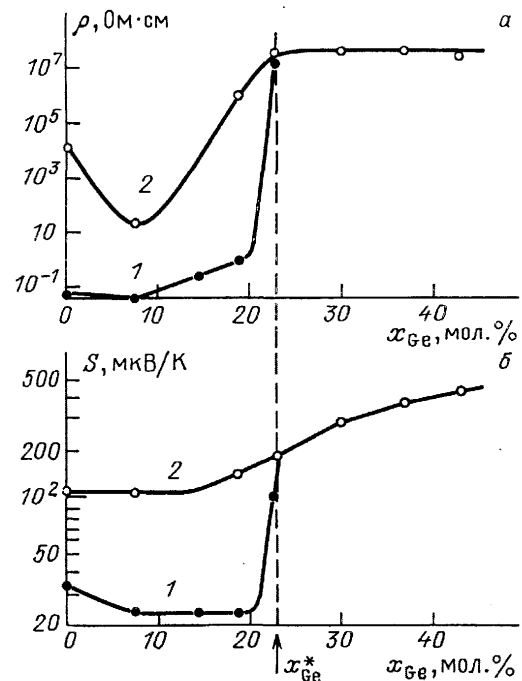


Рис. 21. Концентрационные зависимости удельного сопротивления (а) при $T = 100 \text{ K}$, коэффициента Зеебека (б) при $T = 300 \text{ K}$ и величина энергии активации в системе а-GaSb:Ge (в). На рис. а, б: 1 — металлические образцы, 2 — диэлектрические [91]

подсетки проводящих каналов, характерной для металлических образцов (см. рис. 10) и состоящий из включений с-GaSb, с-Ge и $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$. Однако из данных рис. 21, а, б следует, что амплитуда скачка ρ и S при $x = x_{\text{Ge}}^*$ превышает разность значений ρ и S для металлических и диэлектрических образцов при $x_{\text{Ge}} = 0$. Этот факт указывает на то, что наряду с изменением фазового состава образцов в результате легирования германием происходит изменение кинетических характеристик тетраэдрической аморфной фазы а-GaSb.

Таким образом, в области $x_{\text{Ge}} < x_{\text{Ge}}^* = 23$ мол. % образцы а-GaSb:Ge необходимо рассматривать как многофазную систему, причем первым приближением может служить двухкомпонентная среда, представляющая собой смесь "диэлектрика" (тетраэдрическая аморфная фаза а-GaSb, легированная германием) и "металла" (включения кристаллических фаз с-GaSb, с-Ge и нестехиометрической фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$). В такой двухкомпонентной среде поведение коэффициента Зеебека определяется соотношением между теплопроводностями "металла" K_M и "диэлектрика" K_D [56–58], причем в случае $K_M \sim K_D$ критическое поведение и, следовательно, концентрационная зависимость S должны качественно повторять критическое поведение и концентрационную зависимость ρ (см. раздел 1). Если $K_M \gg K_D$, то термо-э.д.с. двухфазной среды определяется величиной термо-э.д.с. диэлектрика вплоть до порога "протекания" по "металлу", и в данном диапазоне концентрации "металлических" включений не зависит от их объемной доли [56]. Сравнение кривых $\rho(x_{\text{Ge}})$ и $S(x_{\text{Ge}})$ (рис. 21, а, б) показывает, что именно такой случай реализуется для а-GaSb:Ge. Действительно, в случае диэлектрических образцов ($T_{\text{syn}} = 400^\circ\text{C}$) протекание по низкоомным кристаллическим фазам отсутствует, а их шунтирующее действие проявляется в $\rho(x_{\text{Ge}})$ и не проявляется в зависимости $S(x_{\text{Ge}})$. В результате термо-э.д.с. диэлектрических образцов а-GaSb:Ge определяется коэффициентом Зеебека тетраэдрической аморфной фазы во всем исследованном диапазоне концентраций германия.

В [91] приведены предварительные результаты измерений коэффициента Холла в системе а-GaSb:Ge. Однако, к сожалению, исследованы лишь составы, располагающиеся с металлической стороны ПМИ. Авторы [91] обращают внимание на изменение типа проводимости металлических образцов а-GaSb:Ge, происходящее в интервале составов $0 < x_{\text{Ge}} < 7,5$ мол. %. По-видимому, это первое экспериментальное указание на возможность изменения типа проводимости АПВД, которое открывает новые возможности для исследования материалов данного класса и их практических применений. В [91] отмечается также уменьшение величины холловской подвижности μ_H с ростом x_{Ge} . Этот результат коррелирует с уменьшением характерной длины $L_{\text{сог}}$ (см. рис. 19) при возрастании уровня легирования.

Сопоставление данных по термо-э.д.с. и эффекту Холла у металлических образцов а-GaSb:Ge показывает, что при $x_{\text{Ge}} > 7,5$ мол. % имеет место аномалия знаков, характерная для многих некристаллических материалов [7]. Однако, как правило, такой эффект наблюдается для диэлектрических образцов с активной или прыжковой проводимостью [7].

В случае а-GaSb:Ge природа аномалии знаков, по-видимому, связана с многофазностью образцов. В [91]

предполагается, что проводимость и эффект Холла вблизи порога протекания по "металлической" фазе будут определяться низкоомными включениями [58], в то время как термо-э.д.с. — диэлектрическими областями [61]. Однако совместный анализ данных по температурным зависимостям удельного сопротивления, коэффициента Зеебека и эффекта Холла показывает [91], что их не удастся вполне удовлетворительно описать в рамках существующих моделей [7, 8, 61], которые обычно используются для описания свойств аморфных материалов.

4. Кристаллизация метастабильных фаз объемного аморфного антимонида галлия

При обсуждении переходов металл—изолятор в тетраэдрических аморфных полупроводниках было показано, что одной из причин, инициирующих ПМИ в этих веществах, является образование на стадии синтеза скоплений дефектов аморфной фазы за счет локального нарушения стехиометрии исходного вещества. Кроме того, при аморфизации через кристаллическую фазу высокого давления можно ожидать, что структурные дефекты будут генерироваться также в результате локального сохранения в ряде областей образца ближнего порядка ФВД (ФВД — обычно более низкосимметричная фаза, характеризующаяся большим координационным числом).

В [81, 85] было показано, что в случае аморфного антимонида галлия скопления дефектов аморфной матрицы (непрерывной случайной сетки) или, другими словами, включения метастабильной металлической фазы субмикронного размера оказывают определяющее воздействие на свойства вещества, обуславливая, в частности, возникновение индуцированной аморфизацией сверхпроводимости [78–81]. Формирование подсетки проводящих каналов, частично или полностью шунтирующих высокоомную аморфную фазу, является общей особенностью синтеза, присущей большинству "многокомпонентных" аморфных полупроводников. Сложная "многокомпонентная" система такого рода является в настоящее время достаточно новым, нетрадиционным объектом исследования.

Далее, в настоящей главе на примере а-GaSb будет показано, что исследование процессов структурной релаксации и кристаллизации в таких веществах, дополненное применением ряда низкотемпературных методик, позволяет ответить на вопросы, связанные с возникновением, организацией и физическими характеристиками субмикронных метастабильных металлических включений в аморфной полупроводниковой матрице.

4.1. Изменение структуры а-GaSb в процессе кристаллизации

Образцы а-GaSb с металлической стороны перехода металл—изолятор, содержащие подсетку проводящих каналов, были синтезированы закалкой расплава в условиях высокого давления ($p_{\text{syn}} = 90$ кбар, $T_{\text{syn}} = 1100^\circ\text{C}$) и, далее, были подвергнуты серии изотермических отжигов длительностью ~ 50 – 100 мин в интервале температур 300 – 620 К (метод "пошаговой кристаллизации" [77, 81]). Рентгеновские структурные факторы рассеяния $a(S)$ ($S = 4\pi \sin \theta / \lambda$), соответствующие исходному образцу а-GaSb и состояниям, полученным в результате каждого последующего изотермического отжига приведены на

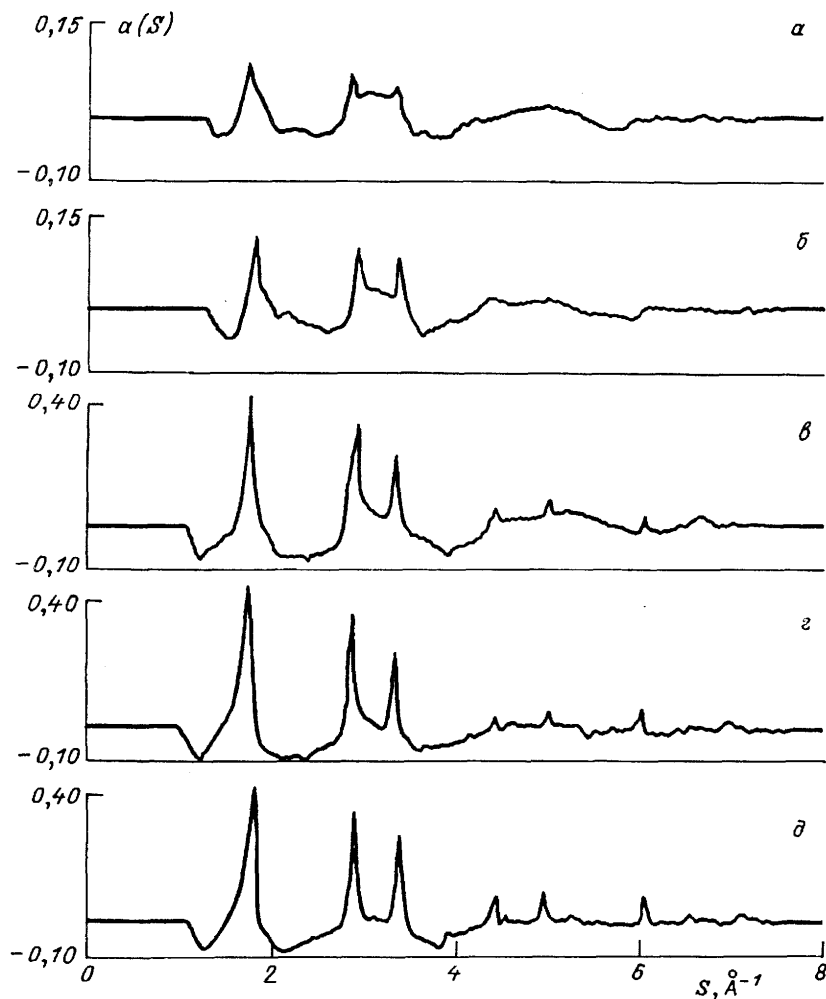


Рис. 22. Изменение структуры металлических образцов а-GaSb ($p_{\text{суп}} = 90$ кбар, $T_{\text{суп}} = 1100$ °C) в процессе последовательного отжига при различных температурах: 290 К (исходный образец) (а), 350 К (б), 380 К (в), 400 К (г) и 420 К (д) [84]

рис. 22. Как видно из рис. 22, исходному состоянию а-GaSb отвечает спектр (кривая 1 на рис. 22), характеризующийся широкими аморфными максимумами, на фоне которых наблюдаются пики, отвечающие кристаллическому антимониду галлия. Однако кристаллические линии GaSb по амплитуде оказываются меньше аморфных максимумов и уверенно регистрируются лишь в первых двух координационных сферах (кривая 1 на рис. 22). Заметное увеличение амплитуды кристаллических линий GaSb наблюдается уже в интервале температур отжига $T_{\text{ан}} \sim 350\text{--}380$ К (кривые 2, 3 на рис. 22). Дальнейшее увеличение температуры отжига $T_{\text{ан}}$ обуславливает резкое возрастание амплитуды кристаллических линий антимонида галлия в диапазоне $T_{\text{ан}} \geq 420$ К (см. рис. 22) [84].

Детальный анализ изменения структуры образцов а-GaSb в процессе отжига, проведенный в [84], приводит к следующим выводам. Изменение формы первого дифракционного максимума $a(S)$ при пошаговой кристаллизации свидетельствует о том, что в интервале значений $S \sim 1,5\text{--}2,2$ Å⁻¹ кривая $a(S)$ представляет собой суперпозицию трех линий, заметно различающихся по ширине и положению (рис. 23). Форма кристаллической линии достаточно хорошо описывается гауссовской функцией вида $I_c(S) = A_c \exp(-(S - S_0)^2/\gamma_c^2)$, тогда как остаточная концентрация кристаллической фазы у а-GaSb пропорциональна $n_c \sim \int I_c(S) dS \sim A_c \gamma_c$.

Аморфная часть $a(S)$ в окрестности первого дифракционного максимума представляет собой суперпозицию двух функций гауссовского вида, первая из которых отвечает области аморфного максимума, а вторая — краям линии и, таким образом, в использованной

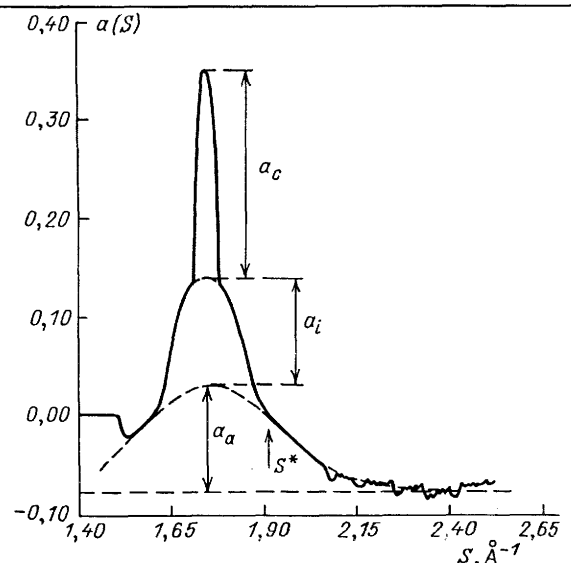


Рис. 23. Структура первого максимума $a(S)$ для а-GaSb. Представлены данные после отжига при 380 К [84]

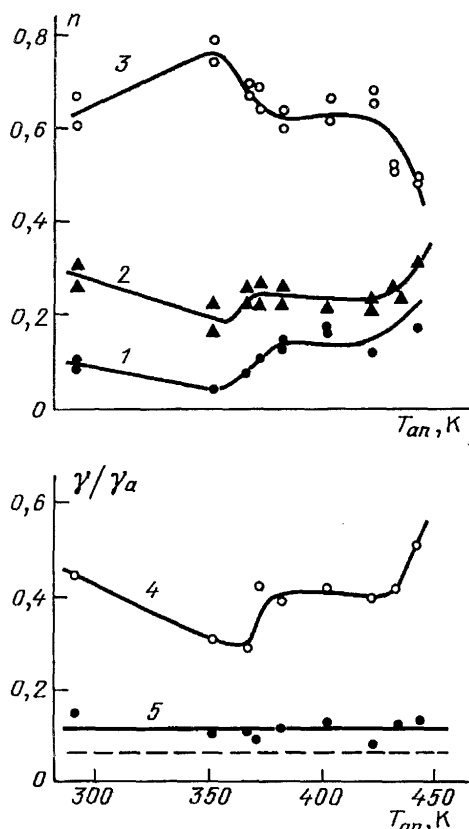


Рис. 24. Изменение параметров n_c (1), n_a (3), n_i (2) и отношений γ_i/γ_a (4) и γ_c/γ_a (5). Определение параметров дано в тексте. Пунктир соответствует аппаратурному ограничению на ширину линии [84]

модели [84] в окрестности $S \sim 1, 5-2, 2 \text{ \AA}^{-1}$ структурный фактор описывается выражением

$$a(S) = A_c \exp\left[-\frac{(S - S_c)^2}{\gamma_c^2}\right] + A_i \exp\left[-\frac{(S - S_i)^2}{\gamma_i^2}\right] + A_a \exp\left[-\frac{(S - S_a)^2}{\gamma_a^2}\right]. \quad (29)$$

Несмотря на большое количество свободных параметров в формуле (29), в случае а-GaSb анализ экспериментальной кривой $a(S)$ существенно упрощается. Во-первых, в интервале температур отжига $T_{an} \leq 450 \text{ K}$ параметры S_c , S_i , S_a , задающие положение линий и ширины, γ_c и γ_a остаются постоянными. В силу соотношения $|S_c - S_i|, |S_c - S_a| \ll S_c$ экспериментальная амплитуда изменения структурного фактора Δa_{max} дает дополнительное условие связи $\Delta a_{max} = A_c + A_i + A_a$. Кроме того, рассматривая данную модель как упрощенный вариант корреляционного анализа для определения концентраций компонент в ограниченном интервале структурного аргумента $S < 2, 5 \text{ \AA}^{-1}$ [81], в [84] используются параметры n_a , n_i , n_c , имеющие смысл относительных концентраций

$$n_{a,i,c} = \frac{A_{a,i,c} \gamma_{a,i,c}}{A_a \gamma_a + A_i \gamma_i + A_c \gamma_c}, \quad (30)$$

причем $n_a + n_i + n_c = 1$. С учетом этого соотношения [84] для аппроксимации экспериментальных данных по формуле (29) достаточно двух подгоночных параметров и соответствующая математическая процедура оказы-

вается сравнительно несложной. Из рис. 23 видно, что использованная в [84] методика позволяет хорошо описать форму первого пика $a(S)$.

Изменение параметров n_a , n_i , n_c , а также γ_i и γ_c в процессе отжига показано на рис. 24. Авторы [84] отмечают качественное совпадение поведения вкладов n_i и n_c в процессе отжига (см. рис. 24). Кроме того, на начальном этапе отжига ($T_{an} < 350 \text{ K}$) концентрация кристалла уменьшается, а величина n_a возрастает. Если отождествить этот процесс со структурной релаксацией, характерной для большинства аморфных материалов, в том числе для а-GaSb [77], то уменьшение n_c естественно связать со своего рода "доаморфизацией" системы в результате релаксации напряжений на границах раздела аморфной и кристаллической фаз. Следовательно, величина n_a и соответствующий вклад в формулу (29) отражает наличие собственно аморфной фазы а-GaSb. С этим предложением согласуется уменьшение n_a с началом интенсивной кристаллизации ($T_{an} > 430 \text{ K}$).

Проведенное рассмотрение позволяет отождествить вклад с индексом i с существованием переходной области между кристаллическими включениями и аморфной матрицей, а величина n_i согласно [84] соответствует объемной доле такой граничной области (см. рис. 23, 24).

Для оценки корреляционной длины — характерного масштаба, на котором сохраняется относительная упорядоченность аморфной матрицы, можно использовать формулу (27).

В рамках рассматриваемой модели [84] параметр γ_a определяется корреляционной длиной неупорядоченной аморфной сетки а-GaSb L_{cor} ; γ_c задается размером кристаллита L_c , а γ_i — размером переходной области L_i , в которой происходит переход от упорядоченного расположения атомов в кристаллите к разупорядоченному в аморфной сетке. Используя формулу (27) и данные $a(S)$ (см. рис. 22, 23), можно получить оценку $L_{cor} \approx 20 \text{ \AA} = \text{const}$, $L_c \sim 200 \text{ \AA}$, $L_i \sim 50 \text{ \AA}$ [84].

Авторы [84] отмечают, что величина γ_c и, следовательно, L_c практически не изменяется в процессе отжига (см. рис. 24). Таким образом, в области температур $T \leq 450 \text{ K}$ при кристаллизации у а-GaSb доминирует образование нанокристаллов с-GaSb. При дальнейшем увеличении температуры отжига $T_{an} > 450 \text{ K}$ характерный размер кристаллитов с-GaSb начинает возрастать и параметр γ_c уменьшается. Из данных рис. 24 следует, что кристаллизация у а-GaSb происходит в два этапа — в диапазоне $350 \leq T \leq 380 \text{ K}$ и при $T_{an} > 430 \text{ K}$, причем как в первом, так и во втором интервале температур наблюдается резкое уменьшение граничной области (параметр γ_i возрастает). Такое поведение указывает на то, что доминирующую роль при кристаллизации метастабильных фаз у а-GaSb играют процессы, происходящие на границах включений.

Согласно представлениям [81, 84], переходная область между кристаллическими включениями и аморфной матрицей (вклад с индексом i на рис. 23) однозначно связывается с нестехиометрической аморфной фазой $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$, располагающейся, таким образом, на границе аморфной и кристаллической фаз (рис. 10, б). При этом изменения в граничной области связываются с изменением фазового состава образцов и, в частности, с количеством фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ в объеме образца и величиной параметра x , определяющего степень отклонения от стехиометрии.

4.2. Область стабильности и кинетика фазовых превращений метастабильных фаз в а-GaSb

Описанная в предыдущем разделе методика структурного анализа является наиболее эффективной в той области температур отжига, где амплитуды A_i , A_a , A_c оказываются одного порядка величины. Поскольку в диапазоне $T_{an} \geq 450$ К происходит переход от условия $A_c \sim A_i$, A_a к соотношению $A_c \gg A_i$, A_a , провести достоверный анализ изменения фазового состава образцов, включая эволюцию граничной области, не представляется возможным. В связи с этим в [84] исследовались процессы кристаллизации и релаксации у а-GaSb с использованием других методик — дифференциального термического анализа (ДТА), а также температурных и временных зависимостей электропроводности образцов $\rho(T, t)$.

Следует отметить, что указанные методики существенно различаются с точки зрения получения количественных характеристик фазовых превращений. Действительно, электропроводность оказывается наиболее чувствительной к фазовым превращениям в подсетке проводящих каналов в образцах а-GaSb, а ДТА — к изменениям объемных характеристик и, главным образом, к кристаллизации аморфной фазы GaSb. Таким образом, применяемые в [84] экспериментальные методы являются взаимодополняющими, причем $\rho(t, T)$ наиболее полно и подробно характеризует проводящие включения с-GaSb и Ga_xSb_{1-x} (фазовый состав и геометрическую форму), тогда как данные ДТА представляют собой количественную характеристику объемной доли метастабильных фаз (Ga_xSb_{1-x} и а-GaSb) в образцах аморфного антимониды галлия.

В [84] при проведении резистивных измерений кинетика фазовых превращений изучалась по релаксационным кривым $\rho/\rho_0 = f(t)$ (где $\rho_0 = \rho(t=0)$), получаемых в серии изотермических отжигов в диапазоне температур 300–600 К (рис. 25, а). Кроме того, перед каждым последующим отжигом при фиксированной температуре T_{an} , превышающей температуру предыдущего отжига, измерялась температурная зависимость удельного сопротивления в интервале от $T = 1,8$ К до $T = T_{an}$ и регистрировались полевые зависимости магнитосопротивления $\rho(H, T)$. Гальваномагнитные характеристики образцов а-GaSb, полученные в этих экспериментах, будут обсуждаться в разделе 5. Временные зависимости $\rho/\rho_0 = f(t)$ (рис. 25, а) [84] регистрировались в течение 50–120 мин в зависимости от требуемой доли превращенной фазы, которая определялась по величине удельного сопротивления образца. В кристаллизационной области температур 350–470 К при фиксированной температуре $T_{an} = \text{const}$ временная зависимость удельного сопротивления обусловлена изменением содержания метастабильной фазы Z_p в структуре проводящих каналов в образцах а-GaSb. При этом в соответствии с общепринятым подходом в кинетике фазовых превращений (см., например, [97, 105]) доля превращенной фазы Z_p в первом приближении линейно связана с измеряемым физическим параметром:

$$Z_p = \frac{\rho(T_{an}, t) - \rho_\infty(T_{an})}{\rho_0(T_{an}) - \rho_\infty(T_{an})}, \quad (31)$$

где $\rho_\infty(T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(T, t)$, $\rho_0(T_{an}) = \rho(T_{an}, 0)$.

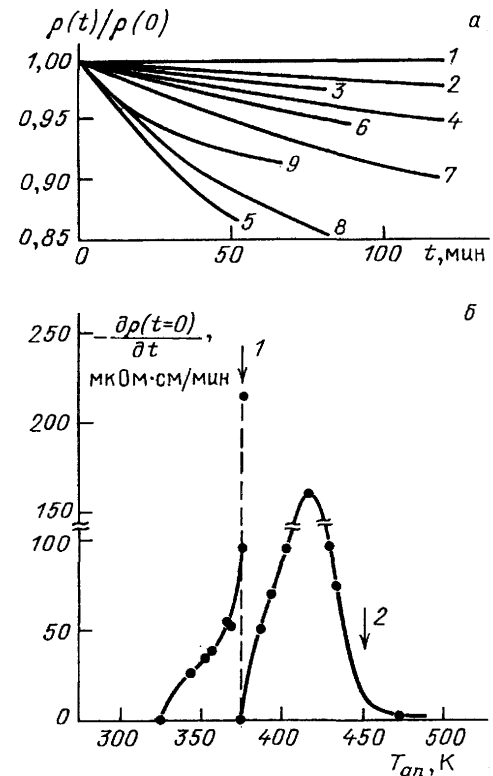


Рис. 25. Временные зависимости удельного сопротивления [84] при изотермическом отжиге (а) и изменение скорости релаксации сопротивления при различных температурах отжига (б). 1 — 330 К, 2 — 340 К, 3 — 350 К, 4 — 360 К, 5 — 370 К, 6 — 380 К, 7 — 390 К, 8 — 410 К, 9 — 430 К. Стрелками обозначены характерные температуры: 1 — структурная аномалия (370 К), 2 — окончание интенсивных резистивных изменений (450 К)

Принимая во внимание, что соотношение (31) справедливо, во-первых, в случае двухкомпонентной среды, состоящей из метастабильной и кристаллической фаз, и, во-вторых, в случае, когда система находится вне критической области, отвечающей порогу протекания, в [84] соотношение (31) используется в качестве исходного приближения. Следуя [84], характерное время фазового превращения $\tau = -Z_p/\dot{Z}_p$, можно записать в виде

$$\tau = -\frac{\rho(T_{an}, t) - \rho_\infty(T_{an})}{\partial \rho(T_{an})/\partial t}. \quad (32)$$

Из рис. 25, а видно, что значение производной $\partial \rho/\partial t$ в пределе $t \rightarrow 0$ конечное, поэтому в [84] рассматривается величина $\tau = \tau(t=0)$. Такой подход оправдан в рамках приближения Аврами—Колмогорова

$$Z_p = \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right], \quad (33)$$

обычно используемого для описания процессов зарождения и роста [97]. Действительно, из (33) следует, что конечное значение \dot{Z}_p и $\partial \rho/\partial t < 0$ достигается при показателе Аврами $n = 1$. Экспериментальная зависимость

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial t} \right|_{t=0} = f(T_{an})$$

приведена на рис. 25, б [84], причем во всем исследованном диапазоне температур отжига можно выделить два

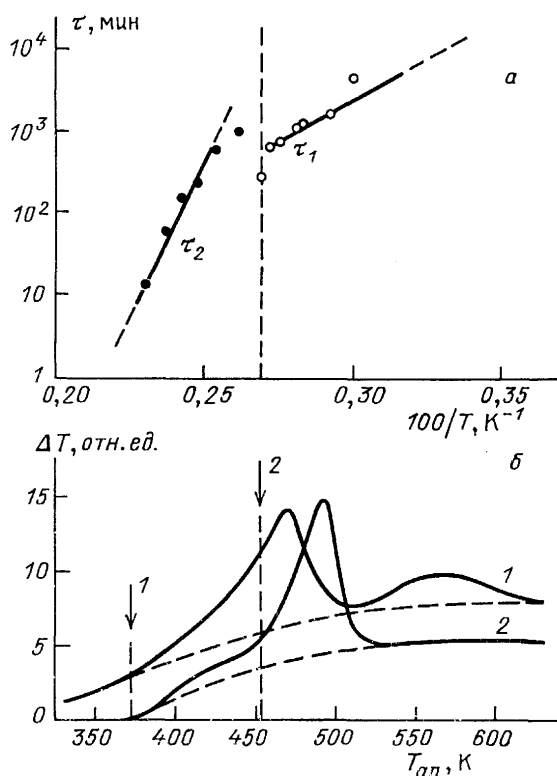


Рис. 26. Характерное время кристаллизации как функция температуры отжига, полученное из резистивных измерений (а) и кривые тепловыделения для металлического (1) и диэлектрического (2) образцов GaSb (б) [84] (базовые линии в методе ДТА обозначены пунктиром). Вертикальные пунктирные линии разделяет область $T < 370$ К (τ_1) и $T > 370$ К (τ_2). Цифры у стрелок соответствуют тем же характерным температурам, что и на рис. 25

участка изменения $\delta\rho/\delta t$ в соответствии с результатами рентгеноструктурных экспериментов.

Детальный анализ данных резистивных измерений приводит к выводу (см. рис. 25), что кристаллизация а-GaSb происходит в два этапа с участием двух различных метастабильных фаз. Температура начала кристаллизации первой метастабильной фазы составляет ~ 330 – 350 К, причем эта фаза может быть полностью кристаллизована длительным изотермическим отжигом при $T \approx 370$ К. Кристаллизация второй метастабильной фазы начинается при $T_{an} \geq 370$ К.

Для случая двух различных каналов кристаллизации

$$\rho(T_{an}, t) = \rho_{\infty}(T_{an}) + \Delta\rho_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + \Delta\rho_2 \cdot e^{-t/\tau_2}, \quad (34)$$

причем, как следует из данных по изотермическому отжигу, в случае а-GaSb при $T_{an} \leq 370$ К $\tau_2 = \infty$, а при $T_{an} > 370$ К $\Delta\rho_1 = 0$. Эти условия позволяют разделить релаксационные вклады и найти характерные времена фазового превращения для двух кристаллизационных процессов. Результат такого анализа данных рис. 25 представлен на рис. 26, а, где данные $\tau_{1,2}(T)$ приведены в аррениусовских координатах. Видно, что для τ_1 и τ_2 асимптотики вида $\tau_{1,2} = \tau_{1,2}^0 \exp(E_{a1,2}/k_B T)$ существенно различаются. В первом случае $\tau_1^0 \approx 0,14$ с и $E_{a1} \approx 0,4$ эВ, в то время как для кристаллизации а-GaSb находим $\tau_2^0 \approx 0,3 \cdot 10^{-13}$ с и $E_{a2} \approx 1,41$ эВ.

Рассмотрим далее результаты, полученные в [84] методом дифференциального термического анализа.

Типичные кривые тепловыделения для металлических образцов а-GaSb (образцов, содержащих включения нестехиометрической аморфной фазы Ga_xSb_{1-x}) и диэлектрических образцов, где нестехиометрические включения практически отсутствуют, приведены на рис. 26, б (кривые 1 и 2 соответственно). В [81, 84] отмечается, что у образца с металлической стороны перехода металл—изолятор основной пик тепловыделения значительно уширен и смещен вниз по шкале температур приблизительно на 30 К по отношению к максимуму тепловыделения в диэлектрическом образце. Другой отличительной чертой ДТА-кривых у металлических образцов а-GaSb является наличие дополнительного широкого максимума при $T_{an} \sim 550$ – 600 К.

Сопоставляя результаты структурных исследований образцов а-GaSb, [81, 84] (см. также рис. 10) и ДТА-кривые 1 и 2 на рис. 26, б, в [84] установлено, что наличие нестехиометрической аморфной фазы Ga_xSb_{1-x} приводит к появлению особенностей на ДТА-кривых в двух различных интервалах температур: $T_{an} \sim 370$ – 430 К (уширение ДТА-пика) и $T_{an} \sim 500$ – 620 К (дополнительный максимум тепловыделения).

Используя переменную скорость сканирования по температуре для главного максимума тепловыделения по методике, описанной в [43], в [84] были определены энергия активации кристаллизации и показатель Авраами. Найдено, что для металлических образцов $E_a \approx 1,2$ эВ, а для диэлектрических — $E_a \approx 1,4$ эВ. В обоих случаях показатель Авраами составил $n \approx 1 \pm 0,1$.

Согласно [84] главный максимум тепловыделения на рис. 26, б обусловлен кристаллизацией собственно аморфной фазы а-GaSb. Сравнивая величину показателя Авраами и энергии активации, полученных методом ДТА с результатами резистивных измерений, авторы [84] отмечают, что фазовые превращения в структуре проводящих каналов и в объеме образцов а-GaSb с металлической стороны перехода, в основном, идентичны, и, таким образом, оба указанных метода в этом случае могут использоваться для описания фазового превращения. Процесс кристаллизации метастабильных фаз в а-GaSb естественно разделяется на два этапа, причем включения Ga_xSb_{1-x} кристаллизуются в области температур, предшествующей началу кристаллизации собственно тетраэдрической аморфной фазы а-GaSb.

Кристаллизация аморфной фазы антимонида галлия характеризуется временами $\tau_{02} \sim 10^{-13}$ с и является полиморфным превращением, контролируемым процессами на границе раздела аморфной и кристаллической фаз. Поскольку доля кристаллической фазы в исследуемых образцах достаточно велика, зародышеобразование несущественно, и имеет смысл говорить лишь о процессах роста, причем значение показателя Авраами $n \approx 1$ отвечает, по классификации [97], росту кристаллитов после исчерпания мест зародышеобразования при зарождении на границах зерен.

Кристаллизация нестехиометрических включений Ga_xSb_{1-x} , очевидно, относится к группе процессов преимущественной кристаллизации [97]. В этом случае перед фронтом кристаллизации возникает градиент концентраций компонент (Ga и Sb в зависимости от начального состава включения), причем в рассматриваемом диффузионно-контролируемом процессе участвуют атомы, диффундирующие на большие расстояния. Вследствие этого предэкспоненциальный множитель τ_{01} , отвечаю-

щий кристаллизации включений $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ (рис. 26, б), оказывается существенно больше $\tau_{02} : \tau_{01} \approx 0,14$ с.

Показатель Аврамы, найденный в [84] при исследовании релаксации удельного сопротивления в области температур 340–380 К, равен единице. Согласно [81] концентрация нестехиометрических сверхпроводящих включений $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ в образцах а-GaSb составляет $\sim 3\text{--}5\%$, тогда как доля кристалла в исследуемых образцах составляет $n_c \sim 5\text{--}10\%$ в объеме образца (см. рис. 24). Указанные обстоятельства позволяют предположить [84], что диффузионно-контролируемый рост кристалла при преимущественной кристаллизации $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ определяется ростом частиц заметного начального объема [97], причем значение $n \approx 1$ указывает в данном случае на квазиоднородный рост кристаллитов GaSb.

Пониженная размерность роста у а-GaSb, проявляющаяся в малых значениях показателя Аврамы, возникает, по-видимому, вследствие определяющей роли межфазной границы между аморфной и кристаллической областями в процессах кристаллизации. Этот результат хорошо согласуется с данными структурного анализа (см. рис. 24), из которых следует, что любые изменения фазового состава образцов приводят к изменению структуры граничной области.

В [84] отмечаются и некоторые расхождения между результатами структурного анализа, ДТА и $\rho(T_{\text{ан}}, t)$ кристаллизационных процессов в аморфном антимониде галлия. Прежде всего сравнение характерных температур $T_{\text{ан}} \sim 370$ К (структурная аномалия, резкий максимум $|\partial\rho/\partial t|$) и $T_{\text{ан}} \sim 450$ К (окончание релаксационных изменений электропроводности, $\partial\rho/\partial t = 0$) с ДТА-кривой для металлического образца показывает, что заметное тепловыделение появляется после того, как первая метастабильная фаза уже кристаллизовалась и, кроме того, кристаллизация а-GaSb продолжается после того, как $\partial\rho/\partial t = 0$. Таким образом, ДТА-данные оказываются слабо чувствительными к аномалиям кристаллизации в области $T_{\text{ан}} \sim 370$ К.

Такая ситуация, по мнению авторов [84], обусловлена несколькими причинами. Во-первых, между характерными температурами, полученными при пошаговом изотермическом отжиге и методом ДТА, существует систематическое расхождение, зависящее от скорости сканирования и характерного времени фазового превращения [77]. В случае а-GaSb для использованных скоростей сканирования $5\text{--}20$ К мин^{-1} этот эффект приводит к величине сдвига $\Delta T \sim 10\text{--}25$ К и в результате при сопоставлении данных, полученных в изотермическом процессе с ДТА-данными, указанную величину ΔT необходимо добавить к значениям характерных температур [77].

Во-вторых, необходимо принять во внимание структурную организацию включений различного фазового состава у а-GaSb. По данным [81, 85] включения фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ совместно с кристаллической фазой образуют подсетку проводящих каналов, задающих топологию линий тока и определяющих эффективное значение электропроводности, причем объемная доля таких включений невелика. Поэтому небольшие концентрационные изменения фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$, обладающей металлической проводимостью [81, 85], могут заметно изменять проводимость системы, в то время как связанные с этим особенности тепловыделения будут невелики (сигнал ДТА пропорционален массе соответствующей метастабильной фазы).

Аналогично, окончание изотермических изменений проводимости образцов при фиксированной температуре отжига до завершения полной кристаллизации можно связать с формированием бесконечного кластера из кристаллической фазы при $n_c^* \sim 0,15\text{--}0,17$, который шунтирует проводимость высокоомной аморфной матрицы. Естественно ожидать, что бесконечный кластер будет формироваться на основе подсетки проводящих каналов и характерный размер кристаллитов будет задаваться сечением проводящего канала, составляющего ~ 250 Å [81]. Это предположение подтверждается данными структурных исследований, в соответствии с которыми размер кристаллита $L_c \sim 200$ Å остается постоянным в диапазоне $T \leq 450$ К. Кроме того, по данным рис. 24 критическое значение $n_c = n_c^*$ достигается в области $T \sim 420\text{--}430$ К, в которой прекращаются изменения удельного сопротивления ($\partial\rho/\partial t = 0$) (рис. 25, б).

Таким образом, данные дифференциального термического анализа и данные $\rho(T, t)$ [84] являются взаимодополняющими. Представление о близости образцов а-GaSb к порогу протекания по кристаллической фазе в области температур отжига $T_{\text{ан}} \geq 370$ К позволяет объяснить также особенно резкую зависимость параметра $d\rho/dT$ от температуры отжига в этом интервале (см. рис. 25). Очевидно, что именно в критической области $n_c \rightarrow n_c^*$ небольшие изменения концентрации кристаллической фазы будут приводить к существенным изменениям электропроводности системы.

В окрестности порога протекания формула (31) неприменима, и для определения Z_p необходимо воспользоваться перколяционной моделью. Исходя из модели среды, содержащей низкоомные включения в проводящей матрице [19], можно показать, что формулы (31), (32) дают вместо τ величину $\tau\delta$, где $\delta \cong (n_c^* + Z_p - 1)/(1 - n_c^*)$. В результате данные $\ln(\tau_2(T))$ на рис. 26, а сдвигаются на величину $\ln \delta$. При этом качественно характер кривой $\tau(T)$ не изменяется, так же как и величина энергии активации, а параметр τ_{02} увеличивается до значения $\sim 5 \cdot 10^{-13}$ с.

5. Метастабильная сверхпроводимость в аморфном антимониде галлия

Выполненные в [78–81] исследования низкотемпературных характеристик аморфного антимонида галлия показали, что образцы с металлической стороны переходят металл—изолятор переходят в сверхпроводящее состояние при уменьшении температуры в интервале $T < 9$ К. Согласно [81] возникновение сверхпроводимости в аморфном антимониде галлия обусловлено присутствием метастабильной нестехиометрической фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ с $x > 0,5$, причем при температурах $T < 1,8$ К объемная доля сверхпроводящей фазы V_s превышает перколяционный предел V_c , и в образце достигается состояние с нулевым сопротивлением.

Исследование эволюции сверхпроводящих свойств у а-GaSb в процессе отжига ("пошаговая кристаллизация") вплотную примыкает к предмету исследования предыдущего раздела и позволяет проверить и уточнить полученные ранее результаты. При этом изменение параметров сверхпроводящего состояния при преимущественной кристаллизации включений $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ в матрице а-GaSb сопоставляется с результатами исследова-

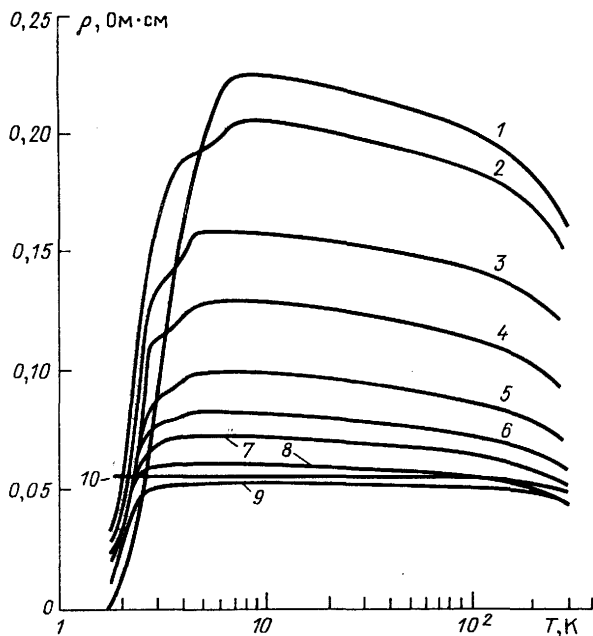


Рис. 27. Изменение сверхпроводящего перехода у а-GaSb в серии последовательных изотермических отжигов при различных температурах [84]. 1 — 290 К (исходный образец), 2 — 360 К, 3 — 370 К, 4 — 400 К, 5 — 420 К, 6 — 440 К, 7 — 450 К, 8 — 470 К, 9 — 520 К, 10 — 570 К

ний метастабильной сверхпроводимости пленок $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ [98], предоставляя дополнительную информацию об изменении состава x включений нестехиометрической фазы. Результатам этих исследований посвящен раздел 5.1, в разделе 5.2 исследуется поведение сверхпроводящих фаз в системе а-GaSb:Ge, в разделе 5.3 задача трехмерной теории протекания для проводящей среды, содержащей сверхпроводящие включения, исследуются экспериментально на примере объемного аморфного антимонида галлия а-GaSb, содержащего сверхпроводящие включения нестехиометрической метастабильной фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$. Недавнее обнаружение сверхпроводимости в эпитаксиальных пленках GaAs обсуждается в разделе 5.4 в контексте результатов, полученных для а-GaSb.

5.1. Кристаллизация и сверхпроводимость в а-GaSb

Поскольку возникновение сверхпроводимости в аморфном антимониде галлия обусловлено присутствием фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ с $x > 0,5$ [81, 85], то исследование эволюции сверхпроводящих свойств у а-GaSb позволяет проверить и уточнить результаты, полученные в разделе 4.

Изменение резистивных характеристик сверхпроводящего перехода у а-GaSb в процессе отжига [84] показано на рис. 27. Ширина сверхпроводящего перехода в исходном образце (кривая 1) заметно превосходит обычно наблюдаемые значения: удельное сопротивление плавно уменьшается до нуля в интервале $1,8 \leq T \leq 8$ К. Причиной такого поведения является дисперсия состава нестехиометрических включений и обусловленная ею дисперсия критической температуры T_c [98]. В результате при $T_c \sim T_m \sim 8$ К возникает сверхпроводимость включений с максимальной критической температурой, при понижении температуры обращается в нуль сопротивление включений, для которых $T_c > T$, а при $T = T_p$ из сверхпроводящих включений образуется бесконечный кластер и достигается состояние образца с $\rho = 0$. Подробно перколяционный характер сверхпроводящего перехода был проанализирован в работах [81–82].

С увеличением температуры отжига происходит уменьшение абсолютного значения удельного сопротивления $\rho(T > T_m)$ и, одновременно, сверхпроводящие особенности сдвигаются вниз по шкале температур (см. рис. 27). После отжига при $T_{\text{ан}} \sim 330\text{--}340$ К [84] состояние $\rho = 0$ не достигается, и удельное сопротивление остается отличным от нуля во всем исследуемом диапазоне температур $T \geq 1,8$ К.

Из данных (рис. 28, а) следует [84], что отжиг метастабильной сверхпроводимости включений $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ происходит в 2 этапа. Вначале при температурах отжига $T_{\text{ан}} \sim 370$ К подавляется сверхпроводимость включений, для которых $4 \leq T_c \leq 10$ К, и в интервале температур отжига $T_{\text{ан}} > 370$ К кривые $\rho(T = 10$ К) и $\rho(T = 4,2$ К) (кривые 1 и 2 на рис. 28, а) практически совпадают. Сверхпроводимость включений с $T_c < 4$ К сохраняется и в интервале температур отжига $370 < T_{\text{ан}} \leq 500$ К. Полное подавление сверхпроводящих особенностей достигается после отжига при

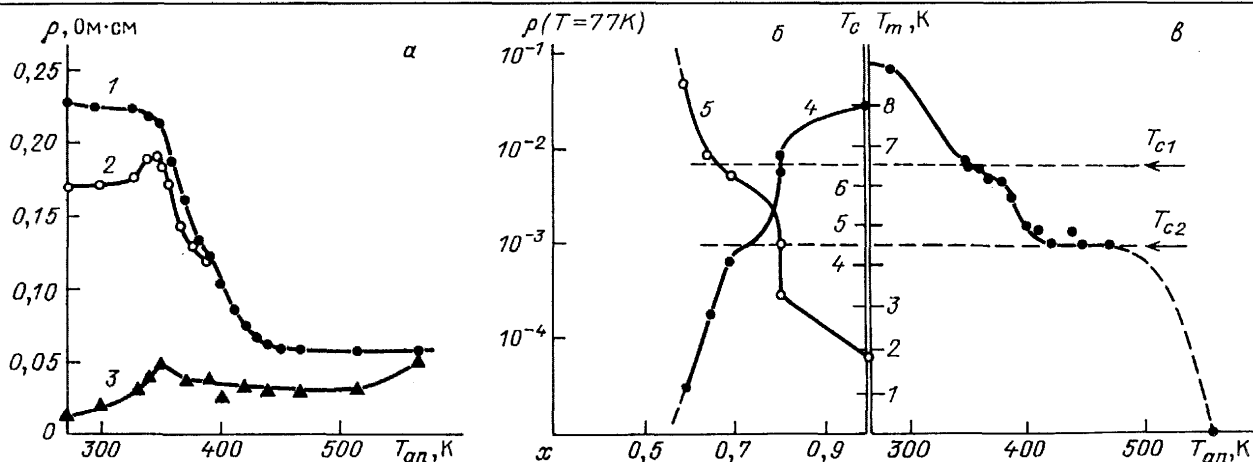


Рис. 28. а — Изменение электропроводности образцов а-GaSb как функции температуры отжига; номера у кривых соответствуют измерениям ρ после очередного отжига при температурах: 1 — 10 К, 2 — 4,2 К, 3 — 2 К [84]. б — Изменение критической температуры (4) и удельного сопротивления при $T = 77$ К (5) при варьировании состава включений $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$. в — Эволюция характерной критической температуры включений при отжиге. Экспериментальные данные $T_c(x)$ и $\rho(x)$ взяты из работы [98]

$T_{\text{ан}} > 500$ К (ср. кривые 3 и 1 на рис. 28, а). Таким образом, полный отжиг метастабильной сверхпроводимости у а-GaSb происходит после того, как тетраэдрическая аморфная фаза антимонида галлия полностью кристаллизуется (см. рис. 26) [84].

На рис. 28 [84] приведено поведение максимальной критической температуры сверхпроводящего перехода T_m в зависимости от температуры отжига $T_{\text{ан}}$ в а-GaSb. Используя известное из литературы изменение характеристик сверхпроводимости фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ [98], в [84] восстановлена концентрационная зависимость критической температуры и электропроводности включений $T_c(x)$ и $\rho(x)$, и определены характерные значения x , отвечающие двум компонентам нестехиометрической метастабильной фазы, различающимся по своим физическим свойствам (рис. 28, б). Из данных $T_c(x)$ следует, что в области $T \leq 350$ К полностью подавляется сверхпроводимость включений с $x > 0,8$, содержащих максимальное количество галлия в фазе $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ и обладающих максимальной критической температурой, а наиболее устойчивыми оказываются включения с $x \approx 0,8-0,7$ и максимальной критической температурой $T_c \approx 4$ К. Сверхпроводимость включений данного типа может быть подавлена отжигом при $T_{\text{ан}} \sim 570$ К (рис. 28, в).

Физической причиной, обуславливающей такой тип зависимости $T_c(x)$ согласно [84] является изменение структуры ближнего порядка у фазы $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$. Действительно, в окрестности $x \sim 1$ у $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ должна доминировать структура аморфного галлия, а при $x \sim 0,5$ — отличающаяся от нее тетраэдрическая структура GaSb. Таким образом, существует критическая концентрация, отвечающая переходу от одного из указанных типов ближнего порядка к другому, при которой физические характеристики системы имеют особенность в поведении T_c и ρ при $x \approx 0,8$ (см. рис. 28).

Дополнительная информация о характере сверхпроводимости у а-GaSb была получена в [84] при анализе полевых и температурных зависимостей магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho = f(H, T)$ и их эволюции в процессе отжига. Ранее в [81] было показано, что при $T < T_m$ положительное магнитосопротивление (ПМС) у а-GaSb обусловлено в основном разрушением сверхпроводимости включений, в то время как вклад стандартных кинетических механизмов мал из-за малых значений подвижности μ . При этом условие $\mu_H \cdot H \ll 1$ справедливо в интервале магнитных полей $H < 150$ кЭ [81].

Измерение полевых зависимостей сопротивления $\rho(H)$ с температурой для исходного неотожженного образца показано на рис. 29, а. Видно, что при $T \leq 4$ К форма кривой $\rho(H)$ усложняется и на экспериментальной зависимости наблюдаются два участка, отвечающие разрушению двух различных сверхпроводящих фаз с различными критическими полями H_{c2} . После того как разрушение сверхпроводимости магнитным полем заканчивается, имеет место слабый линейный рост сопротивления образца с магнитным полем (рис. 29, а).

Таким образом, в общем случае данные $\rho(H)$ можно представить в виде суперпозиции нескольких вкладов (рис. 29, б, кривые 1–3). Для $T \leq 4$ К вначале происходит разрушение включений с минимальными критическими параметрами и соответствующая составляющая кривой $\rho(H)$ выходит на насыщение (кривая 1). Аналогично ведет себя составляющая, отвечающая другой сверхпроводящей фазе с более высокими критическими параметрами (кривая 2). Третий вклад в кривую $\rho(H)$, соответствующий линейной асимптотике и наблюдающийся в сильных магнитных полях, обусловлен магнитосопротивлением несверхпроводящей матрицы а-GaSb. Очевидно, что при $T > 4,2$ К для описания кривой $\rho(H)$ достаточно учесть два вклада (аналогичные кривым 1 и 3 на рис. 29, б).

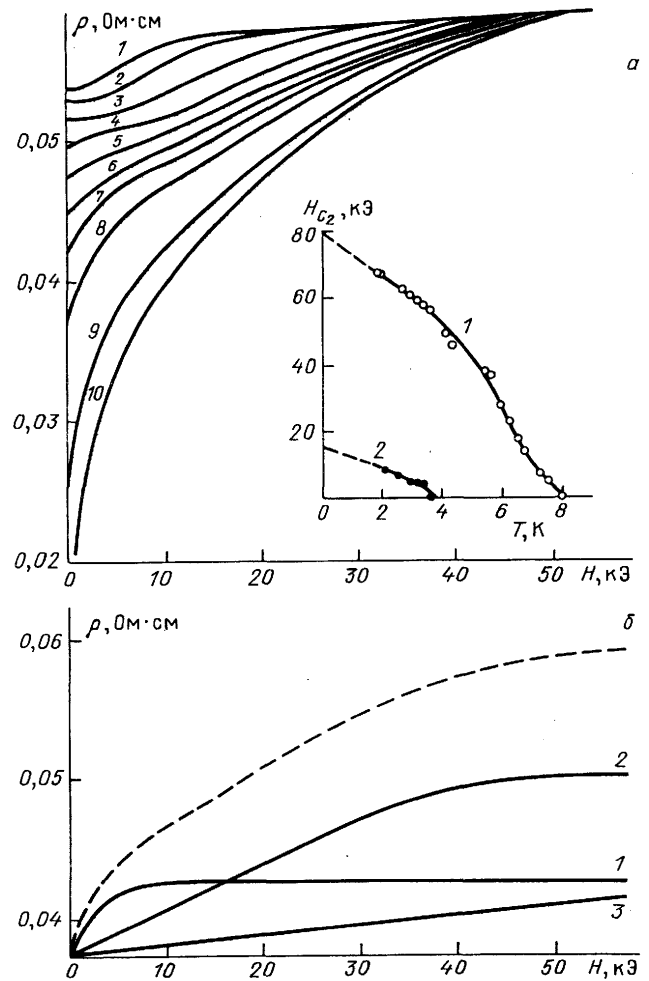


Рис. 29. а — Полевые зависимости удельного сопротивления $\rho(H)$ для исходного неотожженного металлического образца а-GaSb при различных температурах: 1 — 6,6 К, 2 — 6,3 К, 3 — 5,5 К, 4 — 4,1 К, 5 — 3,5 К, 6 — 3,2 К, 7 — 2,9 К, 8 — 2,6 К, 9 — 2,1 К, 10 — 1,9 К; на вставке приведены температурные зависимости критического поля H_{c2} для включений с $x > 0,8$ (светлые кружки) и $x < 0,8$ (темные кружки). б — Структура полевой зависимости магнитосопротивления для $T = 2,6$ К

рами (кривая 2). Третий вклад в кривую $\rho(H)$, соответствующий линейной асимптотике и наблюдающийся в сильных магнитных полях, обусловлен магнитосопротивлением несверхпроводящей матрицы а-GaSb. Очевидно, что при $T > 4,2$ К для описания кривой $\rho(H)$ достаточно учесть два вклада (аналогичные кривым 1 и 3 на рис. 29, б).

Восстанавливая из кривых рис. 29 критические параметры H_{c2} и T_c для обеих отмеченных выше сверхпроводящих фаз, авторы [84] построили H - T -диаграмму сверхпроводимости в а-GaSb и определили характерные значения для первой сверхпроводящей фазы $T_c \approx 8$ К и $H_{c2}(0) \approx 80$ кЭ и для второй фазы — $T_c \approx 4$ К, $H_{c2}(0) \approx 14$ кЭ (см. вставку на рис. 29).

Полученное в [84] значение $H_{c2}(0) \approx 80$ кЭ для первой фазы согласуется с величиной $H_{c2}(0)$ для аморфного галлия, составляющей ~ 100 кЭ [99]. Кроме того, обращают на себя внимание высокие значения $H_{c2}(0)$ для второй фазы [84], что исключается возможность интерпретации этой особенности ПМС а-GaSb, исходя из предположения о присутствии в объеме образца включений металлической разупорядоченной фазы высокого

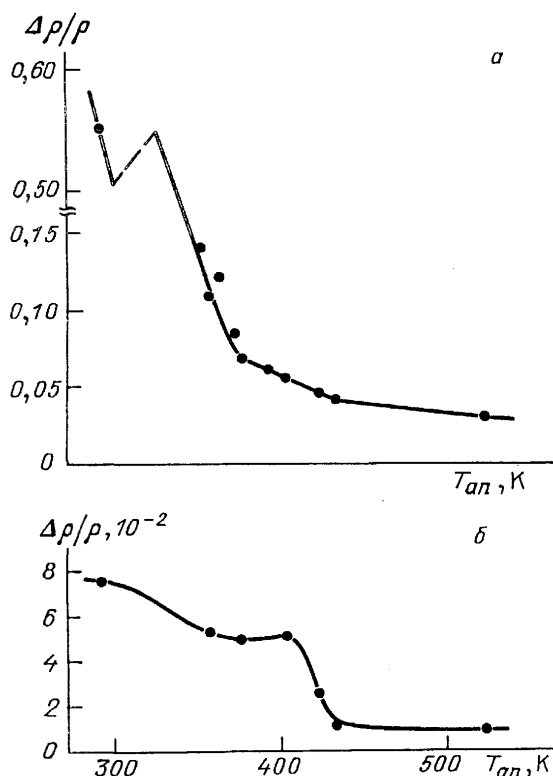


Рис. 30. Изменение магнитосопротивления в поле $H = 45$ кЭ в процессе отжига. а — Измерения при $T = 2$ К. б — При 4,2 К

давления GaSb II или метастабильных сверхпроводящих фаз сурьмы. Действительно, из литературы известно [100, 101], что указанные фазы имеют критические температуры, близкие к наблюдаемым у а-GaSb, однако их критические поля H_{c2} оказываются существенно меньше и не превышают ~ 5 кЭ.

Введенные выше параметр T_m и соответствующая величина H_{c2} являются характеристиками сверхпрово-

дящего включения с максимальной критической температурой и полем. В случае дисперсии сверхпроводящих параметров задания T_m недостаточно для полного описания системы сверхпроводящих включений. Если ввести функцию распределения объема включений по критической температуре $\varphi(T_c)$, то объем образца, занятый сверхпроводящей фазой при данной температуре, дается формулой

$$V_s(T) = \int_T^{\infty} \varphi(T_c) dT_c, \quad (35)$$

причем $\varphi(T_c \geq T_m) \equiv 0$. В [84] показано, что у а-GaSb в первом приближении величина магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho \sim V_s(T)$ (это условие нарушается лишь в узкой окрестности температуры T_p , при которой из сверхпроводящих включений образуется бесконечный кластер). Поэтому изменение $\Delta\rho/\rho$ в фиксированном магнитном поле используется в [84] для определения характера изменения V_s и $\varphi(T_c)$ в процессе отжига (рис. 30). При этом кривая $\Delta\rho/\rho = f(T_{an})$, измеренная при минимальной температуре $T \sim 2$ К (рис. 30, кривая 1), отражает полное изменение объема образца занятого сверхпроводящими фазами а-GaSb.

Данные $\Delta\rho/\rho = f(T_{an})$, измеренные при $T \sim T_c, \sim 4$ К дают, очевидно, изменения объема V_s , обусловленного отжигом преимущественно первой сверхпроводящей фазы Ga_xSb_{1-x} с $x > 0,8$ ($T_c \geq 6,5$ К). Как следует из рис. 30 (кривая 2), отжиг при $T_{an} \sim 350$ К приводит к уменьшению объема включений, для которых $x > 0,8$, затем в области $T_{an} \sim 370$ К скорость кристаллизации этой нестехиометрической метастабильной фазы уменьшается. При повышении температуры отжига до $T_{an} \sim 400-430$ К сверхпроводящие включения с $x > 0,8$ исчезают, и в дальнейшем сверхпроводимость у а-GaSb обусловлена, в основном, включениями Ga_xSb_{1-x} с $x < 0,8$ [84].

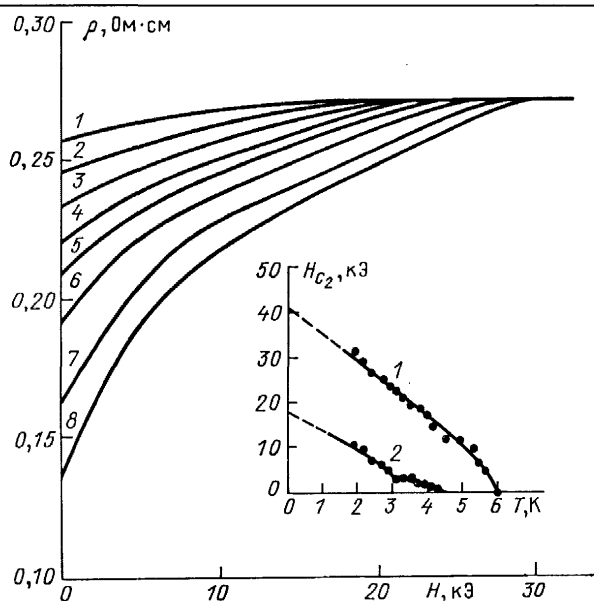


Рис. 31. Разрушение сверхпроводимости магнитным полем у металлического образца с $x_{Ge} = 14$ мол. % [91] (на вставке показаны данные $H_{c2}(T)$: 1 — $x > 0,8$, 2 — $x < 0,8$. Кривые $\rho(H)$ соответствуют температурам 1 — 4,2 К, 2 — 3,7 К, 3 — 3,3 К, 4 — 2,9 К, 5 — 2,7 К, 6 — 2,4 К, 7 — 2,2 К, 8 — 1,9 К

5.2. Изменение сверхпроводящих свойств в системе а-GaSb:Ge

Для выяснения влияния примеси германия на сверхпроводимость метастабильных фаз в аморфном антимониде галлия в [91] исследовались низкотемпературные свойства образцов а-GaSb:Ge.

Данные $\rho(H, T)$ разрушения сверхпроводимости внешним магнитным полем для образца с $x_{Ge} = 14$ мол. % показаны на рис. 31. В [91] отмечается, что, так же как и в нелегированном случае, для $T \leq 4$ К на кривой $\rho(H)$ наблюдаются два характерных участка изменения ρ (см. рис. 31). Используя данные $\rho(H, T)$, в [91] построены зависимости $H_{c2}(T)$ для двух сверхпроводящих фаз (см. вставку на рис. 31), содержащихся в объеме образца а-GaSb:Ge, и, далее, найдены значения параметров T_c , $H_{c2}(T=0)$ и $dH_{c2}/dT(T \rightarrow T_c)$ сверхпроводящего состояния обеих фаз (рис. 32).

Из данных рис. 32 [91] следует несколько важных выводов. Во-первых, существенно различный характер концентрационных зависимостей параметров сверхпроводимости в фазах I и II подтверждает, что это, действительно, две различные сверхпроводящие фазы. Во-вторых, наличие концентрационных зависимостей параметров T_c , $H_{c2}(0)$ и dH_{c2}/dT , которые задаются характеристиками энергетического спектра сверхпровод-

ника, концентрацией носителей и длиной пробега [102], указывает на то, что происходит легирование германием структурных фаз, обуславливающих сверхпроводимость у а-GaSb. В-третьих, сверхпроводимость у металлических образцов сохраняется вплоть до точки структурного перехода $x_{Ge} = x_{Ge}^*$.

5.3. Критическое поведение проводимости среды, содержащей сверхпроводящие включения

В настоящее время практически отсутствует информация о величине критического индекса q в реальных объектах (см. раздел 2), и в связи с этим выбор наиболее адекватной модели ([55] или [62]) для описания критического поведения сверхпроводящих включений существенно затруднен. Одним из немногих результатов в этой области является работа [82], в которой в качестве объекта исследования были выбраны объемные образцы аморфного антимонида галлия а-GaSb, синтезируемые закалкой в условиях высокого давления.

В предыдущих разделах было показано, что при определенных условиях (температура и давление синтеза) в объеме образцов а-GaSb возникают включения нестехиометрической метастабильной фазы Ga_xSb_{1-x} с $x > 0,5$, обладающие сверхпроводимостью. Характерный размер таких включений составляет $\sim 250 \text{ \AA}$ [81], а дисперсия x приводит к дисперсии критической темпера-

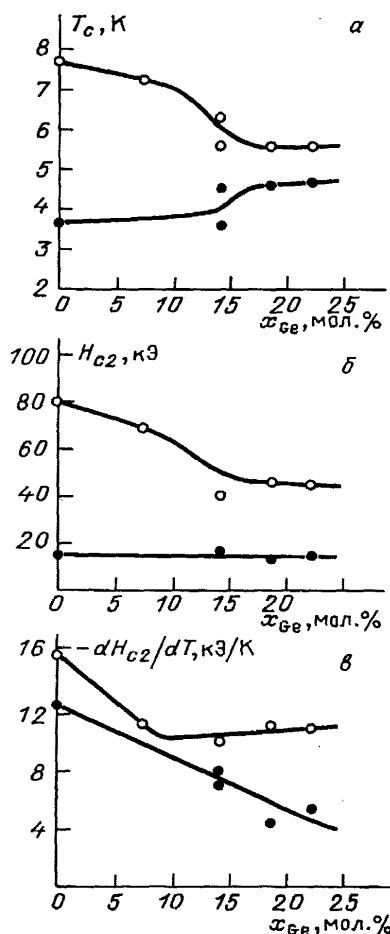


Рис. 32. Концентрационные зависимости параметров сверхпроводимости у а-GaSb:Ge. Светлые точки — $x > 0,8$, темные точки — $x < 0,8$. а — $T_c(x_{Ge})$. б — H_{c2} . в — $(-dH_{c2}/dT, T = T_c)$ [91]

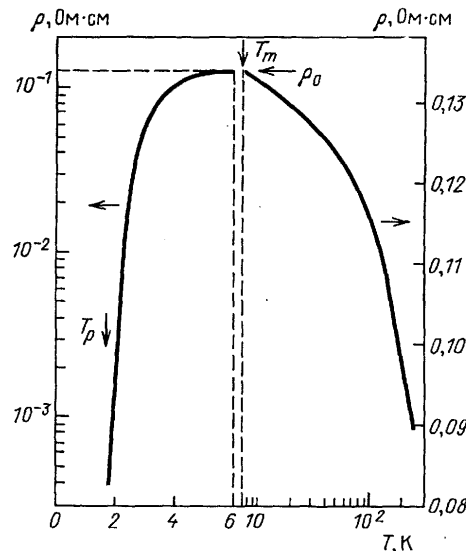


Рис. 33. Температурная зависимость удельного сопротивления и сверхпроводящий переход у образцов а-GaSb. Измерительный ток $I = 0,5 \text{ mA}$ [82]

туры T_c . В результате сверхпроводящий переход у а-GaSb сильно растянут (см. рис. 29): вначале при $T = T_m \sim 8 \text{ K}$ обращается в нуль сопротивление включений с максимальной критической температурой $T = T_c$, а при $T = T_p \sim 1,8 \text{ K}$ из сверхпроводящих областей образуется бесконечный кластер и достигается состояние $\rho = \sigma^{-1} = 0$. Таким образом, в случае а-GaSb температура оказывается удобным параметром, позволяющим плавно изменять долю сверхпроводящей фазы V_S в образцах, и аморфный антимонид галлия можно использовать в качестве модельного объекта для исследования протекания по сверхпроводящим включениям.

Зададим зависимость $V_S(T)$ в виде (35), где $\phi(T_c)$ — функция распределения кластеров по T_c . Из (11) и (35) находим для удельного сопротивления $\rho(T) = \sigma^{-1}$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = q \frac{\phi(T)}{n_c} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-1/q}; \quad (36)$$

здесь $\rho_0 = \sigma_0^{-1} \sim \rho(T \geq T_m)$ — сопротивление среды в отсутствие включений (рис. 33). В результате, если функция $\phi(T)$ не имеет резких особенностей (на что указывает плавный ход кривой $\rho(T)$ при $T < T_m$), перестраивая экспериментальные данные в координатах

$$\ln \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) = f(\ln \rho)$$

по наклону линейного участка можно найти индекс q . Данная методика имеет то преимущество, что для определения q не требуется знания величины порога протекания и величины V_S , точное определение которых, как правило, экспериментально затруднено.

Экспериментальная зависимость $\rho(T)$ для $T < T_m$ в координатах

$$\ln \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) = f(\ln \rho)$$

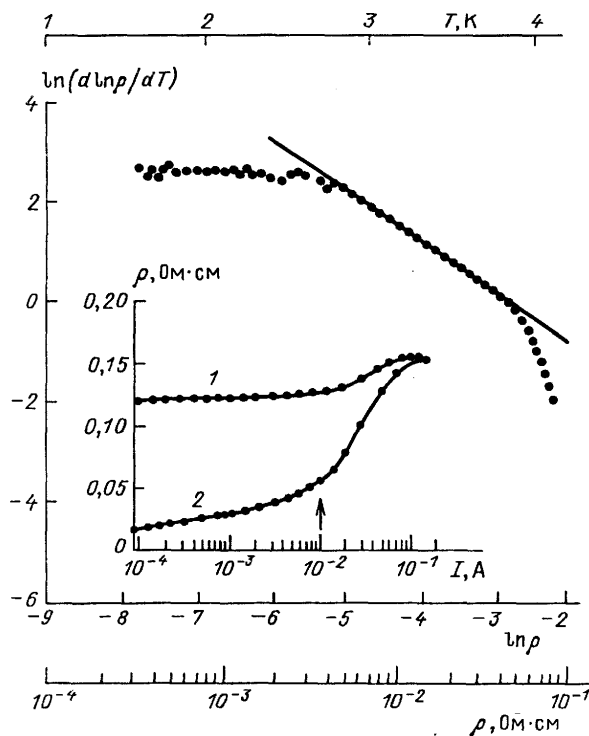


Рис. 34. Кривая $\rho(T)$ в области $T < T_m$, перестроенная в специальных координатах (см. текст) для определения критического индекса q . На вставке приведена токовая зависимость удельного сопротивления для $T = 4,2$ К (1) и $T = 2,5$ К (2). Стрелкой отмечена характерная величина тока, разделяющая область, где доминирует токовое разрушение слабых связей между включениями и область разрушения сверхпроводимости включений [82]

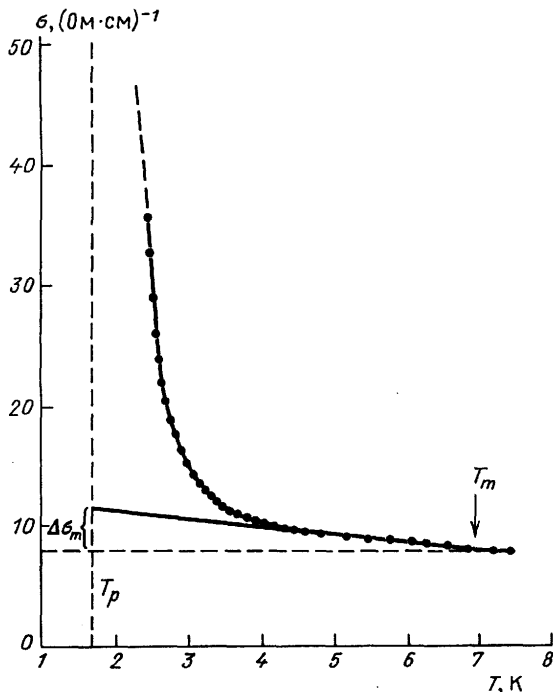


Рис. 35. Линейная асимптотика проводимости в пределе малой концентрации сверхпроводящих включений и выход кривой $\sigma(T)$ на критическое поведение, дающееся формулой (11) ($I = 0,5$ мА)

показана на рис. 34. Обращает на себя внимание существование протяженного линейного участка для $\rho \leq 6 \cdot 10^{-2}$ Ом см, отвечающего асимптотике (11). При этом величина q оказалась равной $q = 1 \pm 0,01$, что согласуется с гипотезой Эфроса—Шкловского [55] и противоречит модели Конильо—Стенли [62]. Действительно, для экспериментальной величины $q = 1$ из формулы (12) следует, что $d_f \approx 3,27 > d = 3$ и фрактальная размерность заметно превышает размерность пространства. Такая возможность представляется нам весьма маловероятной.

Как следует из рис. 34, при дальнейшем понижении температуры $T \rightarrow T_p$ справедливость соотношения (11) нарушается. В области $\rho < 4,5 \cdot 10^{-3}$ Ом см значения

$$\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}\right)$$

выходят на насыщение, что указывает на иной тип зависимостей, характерный для данного диапазона. Это обстоятельство, по нашему мнению, может быть обусловлено влиянием слабых связей между сверхпроводящими включениями. Как мы показали ранее [81], существование таких связей подтверждается измерениями токовых зависимостей $\rho(I)$ для $T \sim T_p \sim 2$ К (см. вставку на рис. 34). Видно, что в окрестности T_p наряду с участком резкого роста $\rho(I)$ при $I > 10^{-2}$ А, отвечающего джоулеву разогреву среды и токовому разрушению сверхпроводимости [81], наблюдается область плавного увеличения ρ ($I < 10^{-2}$ А), не связанная с указанными причинами, а обусловленная разрушением слабых связей током. При этом, как видно из вставки на рис. 34, влияние слабых связей увеличивается при понижении температуры. Поэтому в области $\rho < 4,5 \cdot 10^{-3}$ Ом см ($T < 2,8$ К) естественно ожидать, что степенная зависимость (11) будет сменяться более сильной, например, экспоненциальной вида $\rho \sim \rho_0 \exp(-\alpha V_s)$. Легко видеть, что в этом случае

$$\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}\right) \sim \ln \alpha \varphi(T),$$

и для слабо меняющейся $\varphi(T)$:

$$\ln\left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}\right) \approx \text{const}$$

(что и наблюдается экспериментально). Отметим, что влияние слабых связей не учитывается при выводе формулы (11) [55, 62—63].

Рассмотрим теперь область $\rho > 6 \cdot 10^{-2}$ Ом см ($T \sim 4$ К) где концентрация включений невелика, и согласно [53] проводимость среды представляется линейной асимптотикой (5).

Из (5) следует, что для $\varphi(T) \approx \text{const}$ при $T \rightarrow T_m$ $\sigma(T)$ будет иметь линейную асимптотику (рис. 35), в общем случае отличающуюся от формулы (11) при $V_s \rightarrow 0$. Экстраполируя линейный участок $\sigma(T)$ (см. рис. 35) к значению $T \rightarrow T_p$, определим $\Delta\sigma_{\text{max}} = 3\beta\sigma_0 V_s^c$. Из данных рис. 35 следует, что у a-GaSb $\Delta\sigma_{\text{max}}/\sigma_0 \sim 0,6$. Полученная величина оказывается весьма близкой к теоретической для сверхпроводящих включений сферической формы ($\beta = 1$, $V_s^c = 0,17$), для которых $\Delta\sigma_{\text{max}}/\sigma_0 \sim 0,51$.

Таким образом, проводимость реальной системы со сверхпроводящими включениями может быть описана существующими теориями [53, 55] для неоднородных сред, за исключением узкой окрестности порога протекания, где, по-видимому, существенными оказываются эффекты слабой сверхпроводимости. При этом критическая область наиболее адекватно описывается в модели Эфроса—Шкловского [55].

5.4. Сверхпроводимость в эпитаксиальных слоях GaAs
В заключении данного раздела кратко остановимся на особенностях возникновения сверхпроводимости в двойных, тройных и т.д. полупроводниковых соединениях, содержащих галлий.

Нам представляется, что обсуждавшийся в разделе 5 механизм возникновения сверхпроводимости (основанный на локальном изменении структуры ближнего порядка) является общим для различных полупроводниковых материалов, причем в случае галлий-содержащих материалов ответственными за сверхпроводимость оказываются нестехиометрические области с избытком галлия. По-видимому, эта точка зрения находит свое подтверждение в недавнем наблюдении сверхпроводящих аномалий в эпитаксиальных слоях арсенида галлия с избытком мышьяка [103]. Известно, что для эпитаксиальных слоев GaAs характерны нарушения пространственной однородности характеристик пленки на масштабах $\sim 0,5$ – 1 мкм, контролируемые изменениями стехиометрического состава материала [104]. Поскольку избыток мышьяка в пленке не исключает существования областей с локальным избытком галлия, весьма вероятно, что сверхпроводимость в GaAs возникает по той же схеме, что и у GaSb.

В пользу такого объяснения говорит и близость критической температуры GaAs $-T_c \sim 10$ К к соответствующим значениям $T_c \sim 8$ – 9 К для аморфного галлия [98, 99]. Несложно показать, что для обогащенных галлием включений наблюдаемые значения критического поля H_c в GaAs [103] соответствуют параметру Гинзбурга—Ландау $\kappa \sim 20$, в то время как у a-GaSb $\kappa \sim 80$ [81]. Такое различие находит естественное объяснение, поскольку у a-GaSb степень разупорядочения выше и, следовательно, длина когерентности меньше по сравнению с эпитаксиальными слоями GaAs. В то же время достаточно высокие предполагаемые значения κ у GaAs указывают на заметную разупорядоченность эпитаксиальных слоев, что и соответствует экспериментальной ситуации [103].

Заключение

В данной работе обсуждаются имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные, относящиеся к исследованию структуры и физических свойств аморфных полупроводников, синтезируемых закалкой расплава в условиях высокого давления. Как нам представляется, отмеченный класс некристаллических материалов носит модельный характер по отношению к материалам, получаемым другими методами твердофазной аморфизации и, таким образом, анализ структуры и свойств АПВД приводит к выяснению как фундаментальных механизмов твердофазной аморфизации, так и особенностей поведения сложных многофазных систем.

Особый интерес представляют образующиеся в процессе синтеза метастабильных фаз включения субмикронного размера, оказывающие, в большинстве случаев, определяющее воздействие не только на свойства аморфной матрицы, но также и кристаллических фаз двойных и тройных соединений.

Анализ совокупности экспериментальных данных по АПВД приводит к выводу о том, что наиболее адекватным и эффективным инструментом для описания такого рода объектов являются модели многокомпонентных сред, причем для описания критического поведения различных систем в непосредственной окрестности фазового превращения (аморфизации, кристаллизации) требуется привлечение масштабной теории и теории протекания. Обзор переходов металл—изолятор, наблюдаемых в АПВД и сопровождающих фазовое превращение, приведен в разделе 3, и обеспечивает возможность всесторонней проверки применимости используемых теоретических подходов для реальных физических объектов.

Применение, наряду со структурными методами, исследования других физических характеристик в процессе фазового превращения предоставляет в большинстве случаев исключительно важную дополнительную информацию для анализа многокомпонентных систем сложного фазового состава. Динамика поведения в процессе релаксации метастабильных фаз к равновесному состоянию позволяет не только идентифицировать фазы и установить последовательность превращений в системе, но также дает возможность получить количественные характеристики и исследовать закономерности изменения размера (формы) и состава субмикронных металлических включений в аморфной матрице. При этом одним из наиболее ярких явлений, наблюдающихся в рассматриваемом классе полупроводниковых материалов, оказывается индуцированная аморфизацией сверхпроводимость.

Благодарности. В заключении авторы, пользуясь случаем, выражают благодарность А.А. Абрикосову, В.Ф. Гантмахеру и Е.Г. Понятовскому за полезные дискуссии, способствовавшие появлению работы. Авторы искренне благодарны С.П. Поповой за неоценимую помощь, оказанную при подготовке и проведении настоящего исследования, а также В.В. Бражкину за ценные замечания и интерес к работе.

Список литературы

1. McDonald T.R.R., Sard R., Gregory E. *J. Appl. Phys.* **36**, 1498 (1965).
2. Belash I.T., Ponyatovskii E.G. *High Temp.–High Pressures* **7**, 523 (1975).
3. Aptekar I.L., Belash I.T., Ponyatovskii E.G. *High Temp.–High Pressures* **9**, 641 (1977).
4. Ponyatovskii E.G., Belash I.T. *High Temp.–High Pressures* **9**, 645 (1977).
5. Belash I.T., Ponyatovskii E.G. *High Temp.–High Pressures* **9**, 651 (1977).
6. Ponyatovskii E.G., Barkalov O.I. *Mater. Sci. Rep.* **8**, 147 (1992).
7. Мотт Н., Девис Э. (1981) *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир), т. 1, 2.
8. Аморфный кремний и родственные материалы (Под ред. Фришче Х.) (М., Мир, 1991).
9. Физика гидрогенизированного аморфного кремния (Под ред. Джоунупулоса Дж., Люковски Дж.) (М., Мир, 1987).

10. Schwarz R.B., Johnson W.L. *Phys. Rev. Lett.* **51**, 415 (1983).
11. Seyffert M., Siber A., Ziemann P. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3792 (1991).
12. Koch C.C., Cavin O.B. et al. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017 (1983).
13. El-Eskandarany M.S., Aoki K., Suzuki K. *J. Appl. Phys.* **71**, 2924 (1992).
14. Shen T.D., Wang K.Y., et. al. *J. Appl. Phys.* **71**, 1967 (1992).
15. Volkert C.A. *J. Appl. Phys.* **70**, 3521 (1991).
16. Гамарник М.Ф., Брик А.Б. *ФТТ* **33**, 1293 (1991).
17. Fecht H.J., Fu Z., Johnson W.L. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1753 (1990).
18. Ларчев В.И., Мельник Н.Н., Попова С.В. и др. *Кр. сообщ. физ., ФИАН СССР* № 1, 7 (1985).
19. Ponyatovskii E.G., Belash I.T., Barkalov O.I. *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 679 (1990).
20. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Дегтярева В.Ф., Понятовский Е.Г. *ФТТ* **29**, 1975 (1987).
21. Баркалов О.И., Белаш И.Т., Большаков А.И., Понятовский Е.Г. *ФТТ* **30**, 2724 (1988).
22. Barkalov O.I., Belash I.T., Gurov A.F. *Phys. Stat. Sol. a* **115**, K19 (1989).
23. Дегтярева В.Ф., Белаш И.Т., Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И. *ФТТ* **32**, 1429 (1990).
24. Гантмахер В.Ф., Есипов С.Э., Теплинский В.М. *ЖЭТФ* **97**, 373 (1990).
25. Barkalov O.I., Belash I.T., Esipov S.E., Gantmakher V.F., Poyatovskii E.G., Teplinskii V.M. *Physica B* **165-166**, 311 (1990).
26. Теплинский В.М., Гантмахер В.Ф., Баркалов О.И. *ЖЭТФ* **101**, 1698 (1992).
27. Гантмахер В.Ф., Зверев В.Н., Теплинский В.М., Баркалов О.И. *Письма ЖЭТФ* **56**, 311 (1992).
28. Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Попова С.В., Волошин Р.Н. *Письма ЖЭТФ* **56**, 156 (1992).
29. Бражкин В.В., Ларчев В.И., Попова С.В., Скроцкая Г.Г. *УФН* **150**, 466 (1986).
30. Бражкин В.В., Попова С.В. *Металлофизика* **7**, 103 (1985).
31. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. *Nature* **310**, 393 (1984).
32. Chen A.L., Yu P.Y., Pasternak M.P. *Phys. Rev. B* **44**, 2883 (1991).
33. Гончаров А.Ф., Махареко И.Н., Стишов С.М. *ЖЭТФ* **96**, 670 (1989).
34. Гончаров А.Ф. *ЖЭТФ* **98**, 1824 (1990).
35. Гончаров А.Ф. *Письма ЖЭТФ* **51**, 368 (1990).
36. Стишов С.В. *Химия и жизнь* № 4-5 (1991).
37. Александрова М.М., Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ларчев В.И., Попова С.В., Скроцкая Г.Г. *Письма ЖЭТФ* **43**, 182 (1986).
38. Clarke D.R., Kroll M.C., Kirchner P.D., Cook R.F., Hockey B.J. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2156 (1988).
39. Vohra Y.K., Xia H., Ruoff A. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2666 (1990).
40. Мокровский Н.П., Регель А.А. *ЖТФ* **22**, 1281 (1952).
41. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. (1967) *Жидкие полупроводники* (М., Наука).
42. Регель А.Р., Глазов В.М. (1980) *Физические свойства электронных расплавов* (М., Наука).
43. Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Popova S.V. *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 243 (1991).
44. Sethna J.P., Shore J.D., Huang M. *Phys. Rev. B* **44**, 4943 (1991).
45. Hemley R.J., Jephcoat A.P., Mao H.K., Ming L.C., Manghani N.H. *Nature* **334**, 52 (1988).
46. Richet P. *Nature* **331**, 56 (1988).
47. Fecht H.J., Johnson W.L. *Nature* **334**, 50 (1988).
48. Massobrio C., Pontikis V. *Phys. Rev. B* **45**, 2484 (1992).
49. Thorpe M.F., Cai Y. *J. Non-Cryst. Solids* **114**, 19 (1989).
50. Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б., Скроцкая Г.Г. *Письма ЖЭТФ* **50**, 363 (1989).
51. Popova S.V., Skrotskaya G.G., Larchev V.I., Zentai G., Pogany L., Denisov V.N., Mavrin B.N. *J. Non-Cryst. Solid* **135**, 255 (1991).
52. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. (1979) *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука).
53. Балагуров Б.Я. *ЖТФ* **52**, 850 (1982).
54. Балагуров Б.Я. *ЖЭТФ* **89**, 1796 (1985).
55. Efros A.L., Shklovskii B.I. *Phys. Stat. Soli b* **76**, 475 (1978).
56. Скал А.С. *ЖЭТФ* **88**, 516 (1985).
57. Балагуров Б.Я. *ФТП* **20**, 1276 (1986).
58. Шкловский Б.И. *ЖЭТФ* **72**, 288 (1977).
59. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. (1982) *Электродинамика сплошных сред* (М., Наука), с. 42.
60. Ожован М.И., Семенов К.Н. *ЖЭТФ* **101**, 1286 (1992).
61. Звягин И.П. (1984) *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., Изд-во МГУ).
62. Coniglio A., Stanley H.E. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1068 (1984).
63. Стенли Х. *Фрактальные поверхности и модель "термита" для двухкомпонентных случайных материалов*. В кн. *Фракталы в физике* (М., Мир, 1988), с. 463.
64. Соколов И.В. *УФН* **150**, 221 (1986).
65. Брандт Н.Б., Демишев С.В., Мошалков В.В., Рылик А.С., Чудинов С.М. *ЖЭТФ* **81**, 743 (1981).
66. Брандт Н.Б., Демишев С.В., Дмитриев А.А., Мошалков В.В., Парчевская Л.Н., Чудинов С.М. *ЖЭТФ* **86**, 1446 (1984).
67. Rosenbaum T.F., Andres K., Thomas G.A., Bhatt R.N. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1723 (1980).
68. Гантмахер В.Ф., Зверев В.Н., Теплинский В.М., Баркалов О.И. *Письма ЖЭТФ* **57**, 373 (1993).
69. Гантмахер В.Ф., Зверев В.Н., Теплинский В.М., Баркалов О.И. *ЖЭТФ* **103**, 1460 (1993).
70. Брандт Н.Б., Демишев С.В., Дмитриев А.А., Мошалков В.В. *Письма ЖЭТФ* **38**, 323 (1983).
71. Альтшулер Б.Л., Аронов А.Г. *Письма ЖЭТФ* **37**, 349 (1983).
72. Звягин И.П. *Phys. Stat. Solidi b* **120**, 503 (1983).
73. Alexander S., Laermans C., Orbach R., Rosenberg H.M. *Phys. Rev. B* **28**, 4615 (1983).
74. Orbach R. *Science* **231**, 814 (1986).
75. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ларчев В.И., Ляпин А.Г., Попова С.В., Скроцкая Г.Г., Случанко Н.Е. *Письма ЖЭТФ* **45**, 574 (1987).
76. Demishev S.V., Kosichkin Yu.V., Lyapin A.G., Sluchanko N.E., Aleksandrova M.M., Larchev V.I., Popova S.V., Skrotskaya G.G. *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 1459 (1987).
77. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ларчев В.И., Ляпин А.Г., Попова С.В., Скроцкая Г.Г., Случанко Н.Е. *ФТП* **22**, 1666 (1988).
78. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е. *Письма ЖЭТФ* **47**, 654 (1988).
79. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Черняк С.Е. *ФТТ* **30**, 3691 (1988).
80. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Шарамбеян М.С. *Физ. и техн. высоких давлений* **1**, 17 (1991).
81. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Лунц Д.Г., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Шарамбеян М.С. *ЖЭТФ* **100**, 707 (1991).
82. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Лунц Д.Г., Случанко Н.Е. *Письма ЖЭТФ* **56**, 44 (1992).
83. Naidu B.S., Reddy P.J. *Thin Sol Films* **61**, 379 (1979).
84. Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Шарамбеян М.С. *ЖЭТФ* **104**, 2388 (1993).
85. Бражкин В.В., Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Фролов С.В., Шарамбеян М.С. *ЖЭТФ* **101**, 1908 (1992).
86. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник* (М., Наука, 1979), с. 14.
87. Скрышевский А.Ф. (1980) *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (М., Высшая школа), с. 47.
88. Essamet M., Hepp V., Proust N., Dismier J. *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 191 (1987).
89. Партон В.З. (1990) *Механика разрушения* (М., Наука), с. 80.
90. Edelin J., Mathiot D. *Phil. Mag.* **42**, 95 (1980).
91. Бражкин В.В., Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Лунц Д.Г., Ляпин А.Г., Попова С.В., Случанко Н.Е., Фролов С.В. *ЖЭТФ* **104**, 3126 (1993).
92. Милнс А. (1977) *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир), с. 86.
93. *Справочник химика. Т. 1* (Л., Химия, 1971), с. 384.
94. Kavanagh K.L., Cargill G.S. *Phys. Rev. B* **45**, 3323 (1992).
95. Tibballs J.E., Feteric S.M., Barnea Z. *Aust. J. Phys.* **34**, 689 (1981).
96. Бражкин В.В. *Автореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук* (М., 1987), с. 18.
97. Кристиан Дж. (1978) *Теория превращения в металлах и сплавах. Ч. 1* (М., Мир), с. 728.

98. Hauser J.J. *Phys. Rev. B* **11**, 738 (1975).
99. Лазарев Б.Г., Семенов Е.Е., Тутов В.И. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. "Фундаментальная и прикладная сверхпроводимость"*. Вып. 1 (4), 3 (1976).
100. McWhan D.B., Hull G.W., McDonald T.R.R., Gregory E. *Science* **147**, 1441 (1965).
101. McDonald T.R.R., Gregory E., Barberich G.S. *Phys. Lett.* **14**, 16 (1965).
102. Абрикосов А.А. (1987) *Основы теории нормальных металлов* (М., Наука), с. 287.
103. Baranowski J.M., Liliental-Weber Z., Yau W.F., Weber E.R. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3079 (1991).
104. Буянов А.В., Лаурс Е.П., Пека Г.П., Семашко Е.И., Ткаченко В.Н. *ФТТ* **33**, 2744 (1991).

AMORPHOUS SEMICONDUCTORS SYNTHESIZED BY HIGH PRESSURE QUENCHING

S.V. Demishev, Yu.V. Kosichkin, N.E. Sluchanko
 Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences
 38, Ulitsa Vavilova, 117942, Moscow, Russian Federation
 E-mail: demis@smp.gpi.msk.su

A.G. Lyapin
 Institute of High Pressure Physics, Russian Academy of Sciences
 Troitsk, Moscow Region

Amorphous semiconductors obtained by high pressure quenching (ASHP) are analysed as a new class of materials. These compounds are presented as promising in shedding light on peculiarities of the solid state amorphization process and fruitful in testing some models of an effective medium and scaling and percolation theories. The appearance of many component systems under high pressure treatment, amorphization induced superconductivity, metastable phases stability regions and doping conditions are studied using a wide set of experimental methods which allow us to establish the set of phase transitions and its interconnections for ASHP under variation of different parameters.
 Bibliography — 104 references.

Received 21 October 1993

Глубокоуважаемые подписчики!

Для формирования банка данных о подписчиках (и возможных авторах) журнала "Успехи физических наук" просим Вас прислать о себе сведения, заполнив тщательно и разборчиво прилагаемый бланк.

Заполненный бланк просьба отправлять по адресу:

125801 Москва А-493, Смольная ул., 14
 малое предприятие "ЦЕНТРЭКС"
 подписка на журнал "Успехи физических наук"
 (индекс 71004)

Заранее благодарим Вас за труд и помощь в работе редакции!

✂

Ф. И. О.

или

Организация

АДРЕС ДОСТАВКИ (с почтовым индексом)

.....

Тел. (дом.) Тел. (служ.)

Факс E-mail

Профессия

Место работы

Должность

Ученая степень Звание

Область научных интересов

.....

..... (Пишите, пожалуйста, разборчиво!)

ЛИСТ ПОДПИСЧИКА

журнала "Успехи физических наук"

(Подписка на первое полугодие 1994 г.)

Дата платежа

Название банка

(номер почтового отделения)

Номер кассового аппарата

Номер квитанции

С какого времени являетесь подписчи-

ком журнала "УФН"

.....