

05;12

Фазовый переход полупроводник–металл при деформации, создаваемой сферическим индентором

© В.В. Каминский¹, Ш. Лани²

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

²Институт физики САН, 84228 Братислава, Словакия

(Поступило в Редакцию 13 августа 1996 г.)

Получен и исследован фазовый переход полупроводник–металл в моносulfиде самария, возникающий под действием давления сферического индентора в области квазиодноосного сжатия материала образца под индентором. Показано, что фазовый переход происходит при достижении критической величины уменьшения объема SmS под действием приложенного напряжения, равной 4–5%, при $T = 300$ К. Снята зависимость критического уменьшения объема от температуры в интервале 280–440 К.

Введение

Известно, что моносulfид самария претерпевает структурный (NaCl–NaCl) фазовый переход первого рода полупроводник–металл при всестороннем сжатии образца и при полировке его поверхности в приповерхностном слое [1]. В твердых растворах $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ подобный фазовый переход был обнаружен при одноосном сжатии образца [2], однако полупроводниковая фаза в данном случае являлась очень сильно вырожденным полупроводником с концентрацией свободных носителей $n \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Попытки же реализовать фазовый переход полупроводник–металл при одноосном сжатии в SmS стехиометрического состава, который является невырожденным материалом с хорошо выраженными полупроводниковыми свойствами ($n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), не имели успеха вследствие того, что возможность приложения достаточно высокого давления одноосного сжатия ограничивалась пределом прочности монокристалла SmS [3]. В других полупроводниках этот эффект также не был до сих пор реализован. Целью настоящей работы была попытка получения фазового перехода полупроводник–металл с помощью деформации одноосного сжатая.

Эксперимент

Для создания в монокристалле SmS системы деформаций, соответствующих деформациям, возникающим при одноосном сжатии, был применен индентор со сферически закругленным концом (игла). Распределение деформаций в объеме образца при давлении на его поверхность таким индентором имеет довольно сложный характер. Однако, в малой части объема, находящейся под центром поверхности соприкосновения, деформации описываются достаточно простыми соотношениями. Для расчета этих деформаций было использовано решение контактной задачи теории упругости для соприкосновения двух тел под нагрузкой. Результаты его, имеющие отношение к данному случаю, изложены в [4].

Монокристалл SmS имел размер $3 \times 4 \times 1$ mm и был выколот по плоскостям спайности $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$. Сила F была приложена к стальной игле с радиусом закругления $R = 36 \mu\text{m}$ в направлении перпендикулярном поверхности образца. Соприкосновение иглы с образцом происходит при этом по поверхности, которую приближенно можно считать кругом с радиусом

$$a = (RFD)^{1/3}, \quad (1)$$

а максимальное давление оказывается в центре этой области и равно

$$P = \frac{3}{2} \frac{F^{1/3}}{\pi(RD)^{2/3}}, \quad (2)$$

где параметр

$$D = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \sigma^2}{E} + \frac{1 - \sigma'^2}{E'} \right) = 0.945 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}, \quad (3)$$

σ и E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга SmS в кристаллографическом направлении $[100]$, равные соответственно 0.085 и $1.2 \cdot 10^5 \text{ MPa}$; σ' и E' — те же параметры для стали.

Если оси координат параллельны осям кристалла (рис. 1), то, исходя из [4], при $0 \leq z \leq 0.4a$ и $\sqrt{x^2 + y^2} \leq 0.2a$ имеем

$$\varepsilon_{zz} = (0.65 - 0.85)P/E, \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \approx -0.1\varepsilon_{zz}. \quad (4)$$

Важным является тот факт, что SmS имеет чрезвычайно малую величину σ (обычные значения для других материалов ~ 0.3), близкую к значениям ε_{xx} и ε_{yy} . Таким образом, в указанном малом объеме для SmS мы имеем распределение деформаций, примерно соответствующее одноосному сжатию.

Для регистрации фазового перехода была использована методика емкостной спектроскопии, позволяющая

¹ Величины σ и E вычислены из упругих констант, измеренных в [5].

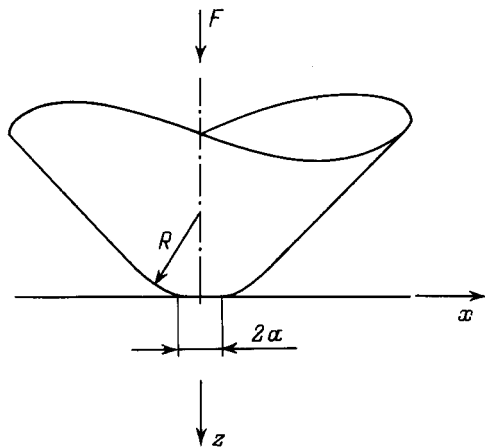


Рис. 1. Давление сферического индентора на монокристалл SmS. Оси x , y , z параллельны кристаллографическим направлениям $[001]$, $[010]$ и $[100]$.

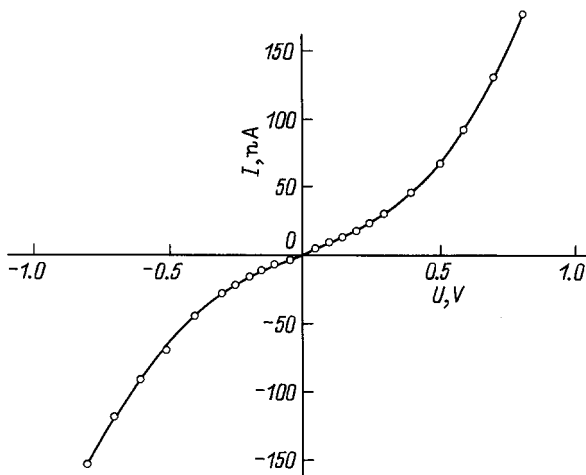


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика контакта стального индентора с поверхностью монокристалла SmS.

контролировать релаксацию емкости под площадью контакта [6]. Она дает информацию об объемном заряде в области образца, находящейся непосредственно под поверхностью соприкосновения его с индентором, т.е. об области квазиодноосной деформации SmS. Первоначально эксперименты проводились на структурах металл-диэлектрик-полупроводник, примененных нами в [6]. Давление иглы прикладывалось к алюминиевой контактной площадке 0.34 mm^2 , отделенной от поверхности SmS слоем Al_2O_3 или полиимида. В дальнейшем индентор прижимался непосредственно к изолирующему слою Al_2O_3 или толщиной $50\text{--}100 \text{ nm}$. Спектры изменения емкости записывались в температурном интервале от 77 до 440 K при различных фиксированных значениях F . Фазовый переход проявлял себя как острый пик или резкое отклонение в спектре [6]. В процессе экспериментов было обнаружено, что контакт SmS с железом обладает достаточно хорошими блокирующими

свойствами для обеспечения возможности проводить измерения без диэлектрического слоя (рис. 2), наличие которого уменьшает емкость и соответственно приводит к уменьшению чувствительности метода.

При измерениях с диэлектрическим слоем на вход (алюминиевая контактная площадка или индентор) подавалось напряжение смещения от -0.5 до -1 V и возбуждающие прямоугольные импульсы высотой 0.4 V . При измерениях на контакте металл-полупроводник смещение составляет -0.3 или -0.4 V , а высота импульсов 0.3 V . Длительность импульсов была от 2 до $10 \mu\text{s}$. На выходе анализатора емкости регистрировался температурный спектр величины ΔC , представляющий собой разницу двух величин: сигнала, пропорционального емкости (C) в момент времени t_1 , снятого через $1\text{--}10 \mu\text{s}$ после окончания возбуждающего импульса, и сигнала в момент времени t_2 на $4\text{--}10 \mu\text{s}$ позже t_1 . При измерениях без диэлектрического слоя выяснилось, что в результате перехода SmS из полупроводниковой фазы в металлическую изначально запирающий контакт железо-SmS становится омическим (железо-металлический SmS-по-

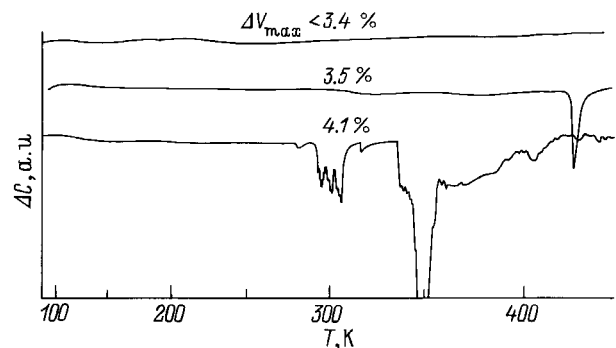


Рис. 3. Температурный спектр изменения емкости под индентором, $\Delta C = C(t_1) - C(t_2)$. Значения ΔV_{max} соответствуют фиксированным значениям нагрузки $F = 0.23, 0.25, 0.40 \text{ N}$.

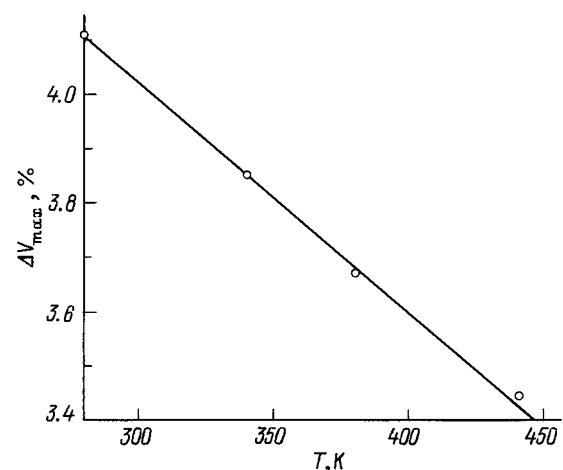


Рис. 4. Зависимость температуры фазового перехода полупроводник-металл от изменения объема квазиодноосно деформируемой индентором области монокристалла SmS.

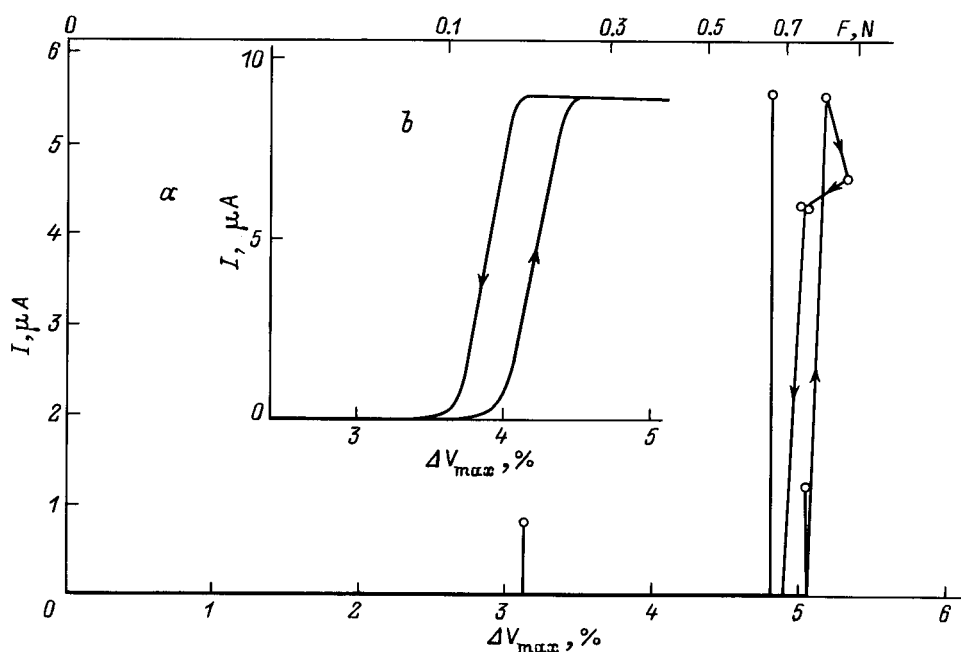


Рис. 5. Зависимость тока, протекающего через контакт железо–SmS, от величины нагрузки на индентор. *a* — первый цикл нагружения, *b* — после проведения нескольких циклов.

лупроводниковый SmS). Это позволило применить для регистрации фазового перехода простой метод, основанный на измерении постоянного тока, протекающего под действием напряжения смещения (-0.3 V) через контакт железо–SmS. Такой метод был использован в экспериментах, где плавно увеличивалась и затем уменьшалась F при постоянной температуре.

Результаты

На рис. 3 приведены типичные спектры изменения емкости, снятые на образцах SmS при различных фиксированных значениях F . Момент фазового перехода в металлическое состояние соответствует началу хаотических осцилляций на кривых. Этому моменту соответствовало также резкое изменение характера процессов релаксации емкости, наблюдавшихся на осциллографе, аналогичное описанному в [6]. С ростом нагрузки на индентор уменьшается температура фазового перехода (рис. 4). На рис. 5 показано поведение обратного тока диода Шоттки железо–SmS при постепенном повышении F от 0 до ~ 0.9 N и последующем понижении F при $T = 300$ K. Наблюдается различие результатов, полученных в первом цикле нагружения и после проведения нескольких циклов. В первом цикле скачку тока при фазовом переходе предшествует широкая область его нестабильности, в которой ток возникает на короткое время и вновь исчезает (вертикальные линии на рис. 5, *a*). Через несколько циклов зависимость выглядит так, как показано на рис. 5, *b*. При визуальном исследовании отпечатков индентора, оставшихся на поверхности

образца после проведенных экспериментов, в них были обнаружены пятна металлической фазы SmS, по виду не отличающиеся от металлической фазы, возникающей на поверхности образцов SmS после их механической полировки алмазной пастой.

Обсуждение результатов

Для объяснения полученных экспериментальных данных будем исходить из предположения, что механизм фазового перехода полупроводник–металл в SmS при одноосном сжатии имеет много общего с механизмом аналогичного перехода при всестороннем сжатии образца. При этом необходимо отметить следующие факты: 1) механизм перехода SmS в металлическое состояние носит концентрационный характер и для его возникновения необходимо, чтобы в зоне проводимости накопилась некоторая критическая концентрация электронов $\sim 10^{20}$ cm^{-3} [7]; 2) изменение концентрации электронов проводимости в SmS при механическом воздействии на образец обусловлено изменением его объема и не зависит от вида напряженного состояния, приведшего к этому изменению [8]; 3) фазовый переход при всестороннем сжатии происходит после уменьшения объема образца на $\sim 6\%$ [9].

Таким образом, при нагревании образца повышается величина n и для перехода в металлическое состояние требуется меньшее значение F , что мы и наблюдаем на рис. 3. Фазовый переход в исследуемом объеме образца должен начинаться в момент достижения в какой-либо его точке критического напряженного состояния. Исходя

из формулы (4) каждому значению F можно поставить в соответствие определенное максимальное уменьшение объема вещества, имеющее место в центре деформируемой области и равное

$$\Delta V_{\max} = \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} \approx 0.8\varepsilon_{zz} = 0.68P/E. \quad (5)$$

В таком случае кривая на рис. 4 представляет собой отрезок фазовой диаграммы фазового перехода полупроводник–металл в SmS в координатах $T-\Delta V_{\max}$. Если аналогичным образом пересчитать значения F в значения ΔV_{\max} , то на рис. 5 мы должны иметь скачки тока (I) при достижении критических величин уменьшения объема исследуемой области образца. Представленная на рис. 5а зависимость является типичной среди снятых нами в первом цикле нагружения. Скачок при $\Delta V_{\max} \sim 5\%$ можно объяснить фазовым переходом во всей исследуемой области. Величина критического изменения объема находится в удовлетворительном согласии с полученной для всестороннего сжатия ($\sim 6\%$). Отдельные выбросы I , начинающиеся при $\Delta V_{\max} > 3\%$ можно связать с появлением очагов металлической фазы SmS. Исчезновение I сразу после появления объясняется тем, что при переходе происходит уменьшение объема перешедшей в металлическое состояние части SmS на $\sim 15\%$ [9] и эта часть материала перестает контактировать с индентором. Следует отметить, что при измерениях удельного электросопротивления (ρ) SmS под давлением всестороннего сжатия также наблюдается некоторая нестабильность ρ при давлениях на 100–200 МПа, меньших давления фазового перехода, однако за давление перехода принимается общее скачкообразное изменение ρ при давлениях ~ 650 МПа, происходящее в первом цикле нагружения². Некоторое уменьшение I сразу после фазового перехода можно объяснить растрескиванием образца из-за неодновременности перехода по исследуемой области. После проведения нескольких циклов нагружения картина перехода изменяется (рис. 5, б) — исчезают максимум I в момент перехода полупроводник–металл и выбросы I до перехода. Кроме того, появляется область сосуществования двух фаз, которая находится примерно при тех же значениях ΔV_{\max} , что и выбросы I в первом цикле, и характеризуется постепенным увеличением тока при увеличении нагрузки. Такая же область имеется при обратном переходе с гистерезисом $\sim 0.5\%$. Эффект тренировки фазового перехода можно объяснить образованием системы дислокаций несоответствия на границе металлической и полупроводниковой фаз SmS. Такие дислокации, согласно [10], фиксируют металлическую фазу на поверхности полупроводниковой. Наличие фиксации металлической фазы SmS не вызывает сомнений, поскольку пятна металлического SmS золотисто-желтого цвета отчетливо наблюдаются в отпечатках индентора после проведения экспериментов. Размер отпечатков

² Образец, как правило, разрушается (растрескивается) при обратном переходе во время снятия давления, и последующие циклы не проводятся.

соответствует расчетному с точностью $\sim 10\%$, что и характеризует точность определения других расчетных параметров.

Относительно механизма фазового перехода в SmS при квазиодноосном сжатии создается впечатление, что он несколько отличен от механизма такого перехода при всестороннем сжатии и меньшие критические значения ΔV не являются просто следствием погрешности экспериментов. Это согласуется с данными [3], где возможное значение давления фазового перехода в SmS при одноосном сжатии получено путем экстраполяции данных, полученных при одновременном воздействии всестороннего и одноосного сжатия, а также с данными [2] для твердого раствора $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$. В обоих этих случаях пересчет давлений одноосного сжатия в изменения объема дает значения, меньшие, чем при всестороннем сжатии. Возможно причина этого несоответствия заключается в том, что упругие константы SmS зависят от концентрации электронов в зоне проводимости и пользоваться для расчета ΔV их значениями, полученными при нормальных условиях, не совсем корректно вблизи точки фазового перехода.

Выводы

1. Получен фазовый переход полупроводник–металл в SmS под действием напряжения, производимого индентором, который создает такое же соотношение деформаций в полупроводнике, как и возникающее при одноосном сжатии образца моносulfида самария. Условно такое напряженное состояние можно считать эквивалентным одноосному сжатию (квазиодноосным напряжением).
2. Фазовый переход в SmS происходит при критическом уменьшении объема полупроводниковой фазы под действием приложенного напряжения, которое равно 4–5% при $T = 300$ К.
3. Механизм фазового перехода полупроводник–металл в SmS при квазиодноосном сжатии в общих чертах аналогичен механизму фазового перехода при всестороннем сжатии [11].

Авторы благодарны А.В. Голубкову за предоставление монокристаллов моносulfида самария.

Список литературы

- [1] Смирнов И.А., Оскотский В.С. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 241–279.
- [2] Каминский В.В., Виноградов А.А., Степанов Н.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 10. С. 624–626.
- [3] Акимов Г.Л., Рябов А.В., Смирнов Б.И. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. Вып. 5. С. 1328–1333.
- [4] Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979. 168 с.
- [5] Dernier P.D., Weber W., Longinotti L.D. // Phys. Rev. 1976. Vol. B14. N 8. P. 3635–3643.

- [6] Лани Ш., Каминский В.В., Голубков А.В. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 6. С. 1201–1203.
- [7] Гребинский С.И., Каминский В.В., Рябов А.В. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1874–1876.
- [8] Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. Вып. 6. С. 1805–1806.
- [9] Chatterjee A., Jayaraman A., Ramaseshan S. et al. // Acta Cryst. 1972. Vol. 28A. N S4. P. S243.
- [10] Рябов А.В., Смирнов Б.И., Шульман С.Г. и др. // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 9. С. 1699–1702.
- [11] Каминский В.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 12. С. 3568–3572.