

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ InSb – MnSb И GaSb-FeGa_{1.3}

АЛИЕВ М.И., АРАСЛЫ Д.Г., РАГИМОВ Р.Н., ХАЛИЛОВА А.А., ДЖАББАРОВ Р.М.¹, МАМЕДОВ И.Х.²

¹Институт Физики НАН Азербайджана Аз-1143 пр.Г..Джавида, 33, Баку e-mail: <u>rashad@physics.ab.az</u>, tel:99412(439 33 15)

² Азербайджанская Национальная Авиационная Академия Az-1057, Баку, Бина

Исследованы кинетические эффекты - термо-э.д.с., электропроводность температуропроводность и теплопроводность эвтектических композиций InSb - MnSb и GaSb - FeGa_{1.3}, проведены электронно - микроскопические и локальнорентгеноспектральные исследования композиции GaSb-FeGa_{1.3}. Изучена морфология элементов в матрице и металлических включениях. Установлены характерные особенности электронных и фононных процессов, выявлено влияние металлических включений

І. **ВВЕДЕНИЕ**

В эвтектической композиции полупроводникфизические параметры есть функция металл координат. Отклонение физических параметров от объемного значения происходит не только в пределах включения, но также и в его окрестностях. В области полупроводник контактной металл происходит перераспределение электронных плотностей. Кроме межфазных электронных процессов наличие в полупроводниковой матрице включений, образующих металлических решетку пространственную низкой симметрии, обусловливает в межфазных границах сильное искажение решетки. Таким образом в эвтектических композициях полупроводник-металл и на граничной поверхности фаз возникают структурные электронно-энергетические состояния, которые не характерны для фаз в объеме. Учет влияния межфазных взаимодействий на явления переноса электрического заряда и тепла представляется особенно важным Экспериментальному исследованию кинетических эффектов в эвтектиках $A^{3}B^{5}$ -Ме посвящен ряд работ [1-5]. В данной работе с целью выявления роли включений в электронных и фононных процессах в эвтектических композитах InSb-MnSb и GaSb-FeGa13 исследованы кинетические эффекты: электропроводность, теплопроводность,

температуропроводность, термоэдс в интервале температур 80÷500К и в ряде случаев до 700К.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные эвтектики получены путем сплавления необходимых весовых процентов второго компонента (6.5 вес % MnSb и 7.9 вес.% FeGa_{1.3}) вертикальным методом Бриджмена со скоростью перемещения фронта кристаллизации 1мм/мин. При этом строго выполнено требование перпендикулярности плоского фронта кристаллизации направлению роста кристалла. Металлографический анализ показал, что металлические MnSb FeGa_{1.3} фазы и в полупроводниковых матрицах InSb и GaSb распределяются равномерно и формируются в виде параллельно-ориентированных игл с поперечными размерами 1мкм, длиной 50÷100мкм и 20÷100мкм, плотностью на единичной площади 8.1x10⁴мм⁻² и 3.3×10^4 MM⁻², соответственно.

При синтезе эвтектических композиций происходит легирование матрицы атомами переходных элементов группы железа. Концентрация носителей заряда в InSb -MnSb $p=2x10^{19}$ см⁻³, а в GaSb-FeGa_{1.3} $p=1,2x10^{18}$ см⁻³. Электронно-микроскопические и локально рентгеноспектральные исследования были проведены на сканирующем электронном микроскопе (SEM, model PhlipsTM) с приставкой для

рентгеновского микроанализа «EDX» (model EDAXTM)¹. Ускоряющее напряжение в «EDX» было 15 кВ.

На рис.1 показаны рентгеноспектральный анализ и электронно-микроскопические микрофотографии, полученные на «SEM-EDX» для GaSb-FeGa13 при (рис.1а) И продольном поперечном (рис.1б) направлении металлических игл. На этом рисунке приведен и состав элементов в матрицах и металлических включениях. Было найдено, что металлические включения содержат главным образом Fe и Ga с небольшим количеством Sb. Аналогично матрица содержит ~60 вес% Sb и ~40вес% Ga при обоих направлениях ИГЛ. Результаты термографических исследований этих эвтектик приведены нами в [6].

Исследования электропроводности и термоэдс проводили компенсационным методом. Теплопроводность измерена абсолютным стационарным методом, а температуропроводность методом светового импульсного нагрева.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости электропроводности σ исследуемых эвтектик при различных взаимных направлениях тока I и фронта кристаллизации х представлены на рис.2а и б. Как видно из рисунков и последующих измерений кинетических эффектов, присутствие В полупроводниковой матрице регулярных включений обусловливает анизотропию кинетических коэффициентов. В случае I⊥x зависимость $\sigma(T)$ эвтектик подобна $\sigma(T)$ матрицы с соответствующей концентрацией, а при $I \| x$ ввиду короткозамыкающего действия металлических игл происходит увеличение электропроводности. Несмотря на проблема вычисления TO, что эффективной проводимости неоднородных систем (в частности, композитов) привлекает исследователей уже давно, пока не создана единая теория для решения задач подобного рода.

Известно, относительно что при малых содержаниях неоднородностей эффективная проводимость находится с помощью теории возмущения [7], а при больших — используется теория протекания [8-10]. В литературе при интерпретации экспериментальных данных по исследованию композиционных материалов часто используется приближение «эффективной среды». Эффективная проводимость системы по свойствам фаз определяется по формулам, получаемым из определенных модельных представлений. В настоящее время предложены различные модели и получен ряд выражений для расчета эффективных параметров в эвтектических композициях [11,12]. В этих выражениях присутствуют, в основном, параметры матрицы и включения и объемная доля включения. Для интерпретации экспериментальных результатов нами использованы формулы,

полученные на основе различных модельных представлений.

Расчеты обобщенной проводимости гетерогенных систем были проведены Оделевским [13]. Показано, что в зависимости от величины сопротивления фаз и направления тока аддитивно либо проводимости фаз, либо складываются сопротивления. Либманом и Миллером [14] была предложена модель для объяснения экспериментальных данных в эвтектическом сплаве InSb-Sb. Эта модель с учетом непрерывности теплового потока была применена к эвтектическому сплаву InSb-NiSb Леоновым и др. [15]. Согласно [15] при *I*||х эвтектическую структуру можно представить в виде двух параллельных, а при І⊥х—как комбинацию параллельных и последовательных проводников тогда электропроводность И определяется следующими формулами:

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_1 \frac{1}{1+c} + \sigma_2 \frac{c}{1+c}, \qquad (1)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) \left(1 - \sqrt{\frac{c}{1+c}}\right) + \sigma_1 \sqrt{\frac{1+c}{c}}}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \left(\sqrt{\frac{1+c}{c}} - 1\right)}, \quad (2)$$

где σ₁ и σ₂- электропроводности матрицы и включений, с- объемная доля металлического включения.

Результаты расчета электропроводности для InSb-MnSb по формулам (1) и (2) приведены на рис.2а кривыми 1 и 2. В случае $I \perp x$ экспериментальные данные хорошо согласуются с вычислениями. Обнаруженная в области температур 580К особенность в зависимости $\sigma(T)$ при $I \parallel x$ связана с магнетизмом включения MnSb.

Из-за отсутствия данных по FeGa для эвтектики GaSb-FeGa_{1.3} нами была решена обратная задача. Совместно решая уравнения (1) и (2) относительно электропроводности матрицы и включения и подставляя значения объемного отношения фаз и экспериментальные данные по электропроводности при различных направлениях электрического тока и игл (σ_{\parallel} и σ_{\perp}), определили проводимость компонентов эвтектики (рис. 26 кривые 4 и 5). Как видно, рассчитанная электропроводность включения FeGa_{1.3} на порядок больше σ матрицы GaSb.

Температурная зависимость обшей теплопроводности К эвтектик при параллельном и перпендикулярном направлении теплового потока W к иглам представлена на рис.3. Как видно, для изученных эвтектик характерно уменьшение величины теплопроводности по сравнению с гомогенной полупроводниковой матрицей И проявление анизотропии *К*. Отношение K_{\parallel}/K_{\perp} при 80 К для InSb-MnSb и GaSb-FeGa_{1,3} достигает значения 1.2 И 1,3, соответственно. Анизотропия с повышением температуры уменьшается и при высоких температурах исчезает.

¹ Исследования были проведены в Измирском Технологическом Институте (Турция)



Рис.1. Электронно-микроскопические микрофотографии и рентгеноспектральный анализ,

Теплопроводность, обусловленная носителями заряда, рассчитанная по формуле Видемана-Франца, незначительная и общая теплопроводность принята за решеточную. Теплопроводность, зависимости от направления теплового потока по аналогии с обобщенной проводимостью в гетерогенных системах с цилиндрическими включениями [13], выражается следующими формулами:

$$K_{\parallel} = K_{1} \left[1 + \frac{c}{\frac{K_{1}}{K_{2} - K_{1}}} \right], \qquad (3)$$
$$K_{\perp} = K_{1} \left[1 + \frac{c}{\frac{1 - c}{2} + \frac{K_{1}}{K_{2} - K_{1}}} \right], \qquad (4)$$

где индекс 1 и 2 относятся к полупроводниковой и металлической фазам, соответственно, с - объемная доля металлического включения. Из-за малой доли включений их вклад в теплопроводность несущественен.

Наблюдаемая анизотропия теплопроводности, повидимому, не может быть связана только с различием значений теплопроводности отдельных фаз и их объемного отношения. Наличие межфазного взаимодействия в эвтектиках полупроводник-металл приводит к сильной неупорядоченности и изменению периодичности потенциала решетки, что обусловивает особенности рассеяния фононов. Поэтому в фононных процессах необходим учет размеров включений и неоднородностей, связанных с ними.

Средняя длина свободного пробега фононов в GaSb-FeGa_{1,3}, определенная из формулы Дебая l=K/3CV (*С*теплоёмкость , *V*-скорость фононов) при 80К равна 0,1 мкм, а при 300К - 4х10⁻²мкм.

Возможной причиной анизотропии теплопроводности в эвтектиках является рассеяние фононов на межфазных границах.



Рис.2а. Температурная зависимость электропроводности эвтектических композиций InSb-MnSb. Кривые 1 и 2 вычислены по формулам (1) и (2).



Рис.2б. Температурная зависимость

электропроводности эвтектических композиций GaSb-FeGa_{1.3} при I||x (1) и I \perp x (2), GaSb (3); 4, 5-расчет для GaSb и FeGa_{1.3} по формулам (1) и (2).

Однако длина свободного пробега длинноволновых фононов, определенная с использованием формулы для времени релаксации Ландау – Румера и Симонса [16], $\tau^{-1} = (\hbar / \rho)(kT / \hbar V)^4 q$ (р-плотность, q-волновой вектор фонона) при 80К составляет 1,1мкм, а при 300К - 4,1.10⁻² мкм.



Рис.3. Температурные зависимости теплопроводности GaSb-FeGa_{1.3} и InSb-MnSb.

Как видно, при низких температурах средняя длина свободного пробега длинноволновых акустических фононов сравнима с диаметром металлических игл d~1мкм. Видимо, наблюдаемая анизотропия теплопроводности связана с рассеянием длинноволновых фононов на границах включений при $W \perp x$. Это подтверждается и исследованием термоэлектрических свойств. На рис.4 представлена температурная зависимости термоэдс эвтектик InSb-MnSb и GaSb-FeGa_{1,3}. При W||x закорочивание эдс приводит к понижению термоэдс а.

Обращает на себя внимание температурная зависимость термоэдс эвтектики GaSb-FeGa при ориентации W⊥х (рис.4б). Как видно, начиная с 200К, α_⊥ с понижением температуры увеличивается. Однако, в эвтектике GaSb-FeGa_{1,3} рост а с температурой при концентрации носителей заряда, близкой к концентрации p-GaSb, более слабый. Рост термоэдс с понижением температуры может быть объяснен увлечением дырок фононами, как и в гомогенном GaSb, изученном нами в [17]. Известно, что ответственными за эффект увлечения являются акустические длинноволновые фононы, удовлетворяющие условию $q < 2\kappa$, где q и κ - волновые векторы фононов и носителей заряда на уровне Ферми, соответственно. Ослабление эффекта увлечения дырок фононами в эвтектике по сравнению с GaSb близкой концентрации, по- видимому, как в случае теплопроводности, связано с рассеянием длинноволновых фононов на межфазных границах.

Характерная особенность, присущая металлическому включению, четко проявляется и в температурной зависимости температуропроводности а (рис.5). Температуропроводность гетерогенной системы может рассматриваться как характеристическая постоянная материала лишь в случае, когда исследуемый образец гетерогенного материала можно рассматривать как гомогенный. Критерий гомогенности образца, предложенный в [18], требует, чтобы размеры теплового нарушения были намного больше расстояния между частицами второй фазы, равномерно распределенными в первой фазы. При измерении а методом светового импульсного нагрева этот критерий выражается как $lmin = A d f^{1/2}$, где *l* -толщина образца, *A*-число, изменяющееся в пределах 100÷1000, *d*-средний диаметр частиц, f=Ngd-относительная доля объема,

занимаемая частицами второй фазы (*N*-плотность частиц, *g*- геометрический фактор порядка единицы). Температуропроводность измерена на образцах, толщина которых превышала l_{\min} . Как видно, значения температуропроводности, следовательно, и теплопроводности до 500К в исследуемых эвтетиках, измеренные в двух направлениях теплового потока, в пределах погрешности эксперимента совпадают.



Рис.4а. Температурная зависимость термо-э.д.с. InSb-MnSb.



Рис.4б.Температурная зависимость коэффициента термо-э.д.с. GaSb-FeGa_{1,3} при W⊥x (2) и W||x (3), 1-GaSb (p=2x10¹⁸cm⁻³).

В случае, когда тепловой поток направлен параллельно включениям второй фазы, в температурной зависимости a(T) систем InSb-MnSb и GaSb-FeGa_{1,3} при 575±5К и 505+±5К, соответственно, наблюдается минимум, глубина которого намного превышает погрешность измерений.



Температирные зависимости температуропроводности GaSb-FeGa_{1,3} и InSb-MnSb

Так как InSb-MnSb и GaSb-FeGa_{1,3} ферромагнетики [19], то этот минимум в зависимости a(T), возможно, связан с переходом материала из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Температура 575 \pm 5K, при которой наблюдается минимум *a* в образцах InSb-MnSb близка к температуре Кюри T_c =588 \pm 2K MnSb, определенной из магнитных измерений [19] то температура (505 \pm 5K) при которой наблюдается минимум *a* для GaSb-FeSb, по- видимому, соответствует температуре Кюри соединения FeGa.

- Aliyev M.I., Khalilova A.A., Arasly D.H., Rahimov R.N., Tanoglu M., Ozyuzer L. J, Phys.D: Appl. Phys. 2003, 36, 2627-2633.
- [2]. Рагимов Р.Н., Мамедов И.Х., Араслы, Д.Г., Халилова А.А., Джаббаров Р.М. YIII Международная конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения Москва 2004, 144-145.
- [3]. Алиев М.И., Исаков Г.И., Алиев Ф.Ю., Эминзаде А.Т. Доклады АНСССР, 1989, 306, 3, 583-586.
- [4]. Сиповская М.А., Сметанникова Ю.С. ФТП, 1987, 21, 7, 1242-1246.
- [5]. Алиев М.И., Араслы Д.Г., Гусейнов Р.Э., Джаббаров Р.М. Изв.АН СССР сер «Неорганические материалы» 1979 15, 8, 1320-1323.
- [6]. Алиев М.И., Араслы Д.Г., Джафаров З.А., Рагимов Р.Н. и др. Особенности электронных и фононных процессов в эвтектиках на основе полупроводников А³Б⁵ Препринт №380, Баку 1991, 27 с.
- [7]. Herring C. J.Appl.Phys., 1960, 31, 1, 107-122
- [8]. Rodriguez M.E., Perez-Bueno J.J., Zelaya-Angel, O.,Conzalez-Hernandez J. Materials Letters, 1999, 36, 95-101.

Как отмечено выше, металлические фазы MnSb и FeGa_{1,3} равномерно распределяются в полупроводниковых матрицах InSb и GaSb и формируются в виде параллельно-ориентированных игл. Это обусловило некоторые специфические особенности тензоэффекта в этих эвтектиках и позволило создать на основе GaSb-FeGa_{1,3} тензорезисторы с улучшенными параметрами.

- [9]. Qingzhong Xue, Physica B 2003, 325, 195-198.
- [10]. Sareni B., Krahenbuhi I., Beroual A. J.Appl.Phys. 1997, 81, 2375-2383.
- [11]. Doyle T.W., Jacobs I.S., Phys.Rev. 1990, 42, 9319-9327.
- [12]. Емец Ю.П. кн. Электрические характеристики композиционных материалов с регулярной структурой Киев, Наукова Думка, 1986, 190 с.
- [13]. Оделевский Б.И..Ж .Тех.Физ, 1951, 21, 6, 667-677
- [14]. Liebman, W.K., Miller, E.A., J.Appl.Phys., 34, 1963, 9, 2653-265
- [15]. Леонов В.В., Чунарев Е.Н., Спектор Ю.Е. Физико-химические процессы в гетерогенных системах. Красноярск 1977. 68 с.
- [16]. Askerov, B.M. Electron transport phenomena in semiconductors, World Scientific, Singapore, 1994.
- [17]. Алиев М.И., Джафаров З.А., Алиева М.А., ФТП 1971, 5, 2, 337-339
- [18]. Kerrisk L.F. J.Appl.Phys. 1972, 43, 112.
- [19]. Muller A., Wilhelm M. J.Phys.Chem.Sol. 1965, 26, 2011; 1965, 26,1029