

УДК (537.226+537.311.33) : 537

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН ГЕРМАНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО РТУТЬЮ

Д. А. Джульде, В. П. Доброго, Ю. М. Ильяшук,
Е. И. Радевич, А. К. Федотов

Исследованы температурные и магнитополевые зависимости проводимости по границам зерен легированного ртутью и компенсированного сурьмой поликристаллического германия в диапазоне температур 1.3—4.2 К и полей до 5 Тл. Обнаружено, что низкотемпературный электроперенос вдоль границ зерен в исследованных образцах осуществляется по двум параллельным каналам с металлическим и прыжковым механизмами проводимости соответственно. При этом соотношение вкладов этих механизмов в проводимость границ определяется коэффициентом компенсации второго уровня ртутью ($E_v + 0.23$ эВ) и температурой. Металлический вклад в проводимость связывается с обогащением границ ртутью и сурьмой в процессе выращивания поликристаллов.

В последние годы большое количество работ посвящено изучению электронного транспорта в материалах различной природы (в том числе поликристаллических полупроводников) вблизи перехода металл—изолятор (ПМИ) [1–6]. В таких системах на диэлектрической стороне ПМИ весьма часто наблюдается экспоненциальный закон изменения проводимости с температурой

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^z], \quad (1)$$

характеризующийся переменной энергией активации ($z \neq 1$). К числу полупроводниковых поликристаллических материалов с таким поведением относятся, в частности, германий [1, 2], кремний [3, 4], InSb [3], CdTe [3, 6], PbTe [6], HgTe [5] и др. Для многих из перечисленных веществ такой ход проводимости связывают с влиянием границ зерен, так как концентрация примесей в объеме зерна недостаточна для обеспечения прыжкового механизма переноса. Экспериментально наблюдаемые при этом величины энергий активации проводимости часто имеют значения, меньшие тепловой энергии электронов, что не соответствует моделям, обосновывающим соотношение (1). Вследствие этого вычисленные на основе (1) значения плотности состояний, радиусов локализации и других величин, по-видимому, лишены физического смысла, несмотря на иногда кажущуюся разумность их значений. Столь малые энергии активации могут свидетельствовать о том, что в указанных системах вдоль границ зерен кроме механизма проводимости, описываемого соотношением (1), параллельно может существовать какой-то иной (или иные) механизм электронного транспорта, приводящий к слабой температурной зависимости $\sigma(T)$. Так, например, ранее в работе [1] было показано, что в поликристаллическом германии p -типа, легированного ртутью и компенсированного сурьмой, проводимость по границам зерен в области температур 4—20 К может быть аппроксимирована выражением

$$\sigma(T) = \sigma_0(0) + A\sqrt{T} + \sigma_0(T_0/T)^{0.35} \exp[-(T_0/T)^{0.25}]. \quad (2)$$

Экспоненциальный член в этом эмпирическом соотношении имеет вид закона Мотта в формулировке Киркпатрика (см. [7]) и соответствует прыжковой проводимости с переменной энергией активации. Корневому вкладу в формуле (2) был приписан смысл квантовой поправки к болцмановской проводимости с учетом электрон-электронного взаимодействия (см. обзоры [8, 9]). Как показали эксперименты [1], соотношения корневого и экспоненциального вкладов в $\sigma(T)$ определяются степенью компенсации второго уровня ртути в объеме зерна и области температур. Так, в образцах с сильно или слабо компенсированным вторым уровнем ртути ($E_v + 0.23$ эВ) преобладает активационный вклад в проводимость, а в средне компенсированных — корневой. Отметим, что в образцах, в которые компенсирующая примесь не вводилась, в широкой области температур (4—20 К) наблюдается лишь корневая зависимость. Такой характер поведения проводимости по границам зерен, а также ряд других косвенных данных позволили авторам [1] связать его с преимущественным выделением металлических примесей (ртути и сурьмы) вдоль границ зерен. Однако для окончательного суждения о природе корневого вклада в проводимость по границам зерен были необходимы дополнительные эксперименты.

1. Результаты экспериментов

С целью подтверждения металлической природы корневого вклада в проводимость границ зерен в легированном ртутью поликристаллическом германии нами были измерены проводимость и магнитопроводимость использованных в [1] образцов, но в области более низких температур (1.3—4.2 К). Методика определения концентрации ртути N_{Hg} , коэффициента компенсации K_2 второго уровня ртути, а также некоторые характеристики исследованных образцов описаны в работах [1, 10] (см. также таблицу

Характеристики исследованных образцов

Номер образца	$N_{\text{Hg}} \cdot 10^{15}, \text{см}^{-3}$	K_2	$\sigma_{4.2}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-5}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1/2}$	$-B, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1/2}$
1	1.7	0.30	$6.03 \cdot 10^{-6}$	—	—
2	2.0	0.40	$1.15 \cdot 10^{-4}$	6.38	0.99
3	2.2	0.46	$5.50 \cdot 10^{-4}$	27.3	4.75
4	2.5	0.52	$1.20 \cdot 10^{-3}$	58.5	21.3
5	1.1	0.60	$9.33 \cdot 10^{-4}$	48.8	11.25
6	1.1	0.63	$2.75 \cdot 10^{-4}$	12.2	2.32
7	2.0	0.71	$2.45 \cdot 10^{-6}$	—	—

в данной работе). Измерение температурных зависимостей проводимости и магнитопроводимости показало, что с точки зрения поведения проводимости в изученной области температур и магнитных полей все образцы можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся низкоомные образцы, удельная проводимость которых при 4.2 К была выше $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а ко второй — высокоомные, с проводимостью ниже $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. таблицу). Отметим основные различия в поведении этих двух групп образцов.

Как видно из рис. 1, для наиболее низкоомных образцов (например, 3—5) в области от 1.3 до 4.2 К характерен степенной ход проводимости типа

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(0) = AT^m, \quad (3)$$

при этом показатель степени m , определяемый по наклону прямых (рис. 1), близок к 0.5. В самых же высокоомных образцах 1 и 7 закон (3) вообще не выполняется, что, по-видимому, обусловлено преобладанием моттовского вклада в проводимость границ зерен. Заметим, что вклад прыжкового ме-

ханизма проявляется и в более низкоомных образцах. Например, в образцах 2 и 6 наблюдается отклонение зависимости $\Delta\sigma(T)$ от корневой в области температур выше 3.2 К (рис. 1).

Магнитосопротивление обеих групп образцов всегда было положительным, не зависело от взаимной ориентации измерительного тока и магнитного поля и насыщалось при увеличении магнитного поля. В то же время величина относительного магнитосопротивления высокоомных образцов была на порядок выше, чем у низкоомных при одинаковых температурах. Эксперименты показали, что для всех низкоомных образцов насыщение происходит уже в классически слабых полях $H < 0.6 \div 0.7$ Тл. Для высокоомных же образцов (1 и 7) характерна более сильная зависимость сопротивления от магнитного поля с выходом на насыщение лишь в полях выше 3—4 Тл. Заметим также, что во всех без исключения образцах МС в области насыщения увеличивается при понижении температуры.

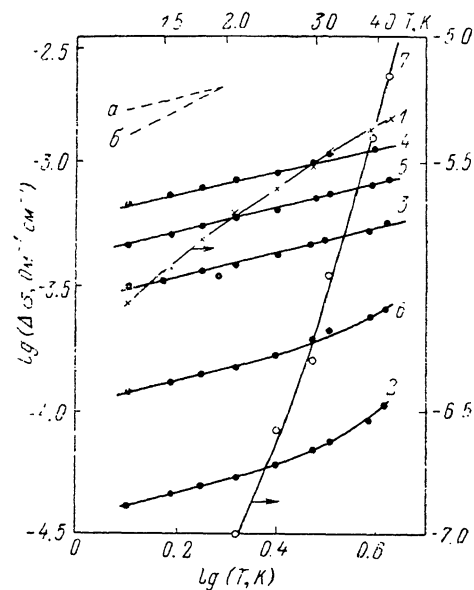


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости $\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(0)$ легированного ртутью поликристаллического германия в области температур 1.3—4.2 К.

Цифры у кривых — номера образцов в таблице. Штриховые прямые соответствуют степенным законам $\Delta\sigma(T) \sim T^m$, где $m=0.5$ (а) и 1 (б).

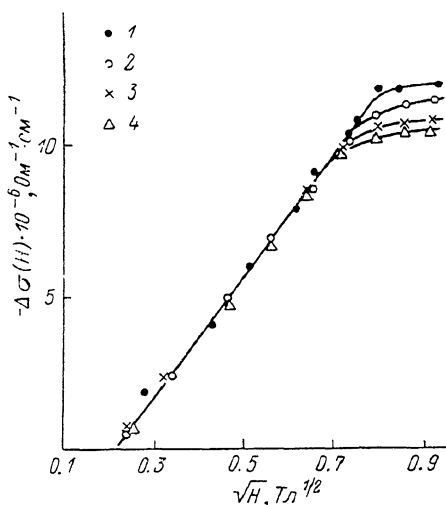


Рис. 2. Магнитопроводимость $\Delta\sigma(H) = \sigma(H, T) - \sigma(0, T)$ низкоомного образца 4 в диапазоне температур 1.29—4.18 К.

Т, К: 1 — 1.29, 2 — 1.76, 3 — 2.98, 4 — 4.18.

Для того чтобы иметь возможность сравнить полученные нами экспериментальные результаты по МС с имеющимися теоретическими моделями квантовых поправок в МС, удобно представить их в виде зависимостей $\Delta\sigma(H) = f(\sqrt{H})$, где $\Delta\sigma(H) = \sigma(H, T) - \sigma(0, T)$. Из рис. 2 видно, что для низкоомного образца 4 в таких координатах полевая зависимость проводимости имеет явно выраженный прямолинейный участок. Указанный участок наблюдается в диапазоне полей $0 < H < 0.6$ Тл. Его положение не зависит от температуры, и значения $\Delta\sigma(\sqrt{H})$ в этой области полей при всех температурах ложатся на одну прямую. Следует заметить, что прямая на рис. 2 не идет в начало координат при $H \rightarrow 0$. Это может свидетельствовать либо о нелинейной (например, квадратичной) зависимости положительного МС (ПМС), либо даже о существовании отрицательного МС (ОМС) в области самых низких полей. Аналогичное поведение наблюдается и для других низкоомных образцов (2—6). Однако диапазон магнитных полей, в которых наблюдается прямолинейный ход зависимости $\Delta\sigma(\sqrt{H})$, и наклоны прямых с ростом сопротивления образцов низкоомной группы несколько уменьшаются. В высокоомных же образцах (1 и

7) указанный прямолинейный участок вообще отсутствует во всем диапазоне магнитных полей 0—5 Тл. Этот факт коррелирует с отсутствием корневого вклада в $\sigma(T)$ указанных образцов при низких температурах.

Таким образом, проведенное исследование показало, что для низкоомных образцов поликристаллического германия, легированного ртутью и компенсированного сурьмой, проводимость по границам зерен в области температур 1.3—4.2 К и магнитных полей 0—0.6 Тл может быть описана эмпирическим соотношением

$$\sigma(T, H) \simeq \sigma(0) + A\sqrt{T} - B\sqrt{H}, \quad (4)$$

где A и B — не зависящие от температуры и магнитного поля константы, характеризующие исследуемый образец. Экспериментальные значения параметров A и B приведены в таблице. Заметим, что величины коэффициента A в таблице определялись путем обработки на ЭВМ экспериментальных точек $\sigma(T)$ во всем диапазоне температур 1.3—20 К, в котором выполнялась эмпирическая зависимость (2), учитывающая также вклад моттовского механизма.

2. Обсуждение результатов

Обсудим возможные причины корневых вкладов в ход $\sigma(T)$ по границам зерен низкоомных образцов германия, легированного ртутью и компенсированного сурьмой. Анализ литературных данных показывает, что степенной вклад в температурную зависимость проводимости может наблюдаться как на диэлектрической, так и на металлической сторонах ПМИ. Степенной ход на диэлектрической стороне перехода в последнее время связывается с сосуществованием вблизи точки ПМИ «экспоненциальной» и «степенной» локализации волновых функций для электронных состояний. Этот подход был сформирован в работах Каве и Мотта (см., например, [11, 12]) и развит Звягиным [13], исходя из масштабной теории локализации (см. [14]). В этом случае $\sigma(T) \sim T^\beta$, где β может быть как больше, так и меньше единицы [11, 14].

Слабые степенные зависимости $\sigma(T)$ на металлической стороне ПМИ при сверхнизких температурах обычно связывают с квантовыми поправками к болцмановской проводимости, обусловленными интерференцией электронных волн в условиях множественного электронного рассеяния (локализационная поправка) и (или) эффектами усиления электронного взаимодействия в условиях сильного рассеяния (корреляционная поправка).¹ В результате зависимость проводимости от температуры на металлической стороне ПМИ можно описать выражением

$$\sigma_{\text{МЕТ}}(T) = \sigma(0) + \Delta\sigma_{\text{ЛОС}}(T) + \Delta\sigma_{\text{ЛНТ}}. \quad (5)$$

Подробный анализ литературы по теории квантовых поправок сделан в обзорах [8, 9] и др. Из этого анализа следует, что температурная локализационная поправка $\Delta\sigma_{\text{ЛОС}}$ обычно отрицательна, хотя в случае сильного неупругого примесного или спин-орбитального рассеяния ее знак может измениться на противоположный, сохраняя корневую зависимость от температуры для трехмерных систем. Корреляционная поправка в (5) практически всегда положительна и при определенных условиях также может быть $\Delta\sigma_{\text{ЛНТ}} \sim \sqrt{T}$. В этом случае в температурной зависимости проводимости при достаточно низких температурах эффект электрон-электронного взаимодействия всегда преобладает над локализационным и вся температурно-зависящая часть (5) будет положительна.

Магнитопроводимость $\Delta\sigma(H)$ разупорядоченных металлических систем

¹ Обычные температурно-зависящие вклады в проводимость, возникающие из-за электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействий и описываемые в рамках теории Ферми-жидкости Ландау (см. [15]), существенны при более высоких температурах.

и полупроводников на металлической стороне ПМИ в классически слабых магнитных полях должна состоять из двух основных вкладов — классического (нормального) вклада $\Delta\sigma_{\text{кл}}$, обычно подчиняющегося известному правилу Колера (см., например, [1⁸]), и аномального вклада $\Delta\sigma_{\text{кв}}$, связанного с квантовыми поправками той же природы, что описаны выше

$$\Delta\sigma(H) \simeq \Delta\sigma_{\text{кл}}(H) + \Delta\sigma_{\text{кв}}(H). \quad (6)$$

Согласно правилу Колера, классическое МС всегда положительно (ПМС) и зависит от магнитного поля квадратичным образом. Поскольку классическое ПМС в металле обратно пропорционально квадрату концентрации свободных носителей, то $\Delta\sigma_{\text{кл}}$ оказывается пренебрежимо малым по сравнению с $\Delta\sigma_{\text{кв}}$. Величину $\Delta\sigma_{\text{кв}}$ можно в свою очередь представить как сумму локализационной и корреляционной полевых поправок (см. [8])

$$\Delta\sigma_{\text{кв}}(H) = \Delta\sigma_{\text{LOC}}(H) + \Delta\sigma_{\text{INT}}(H). \quad (7)$$

Поправку Маки—Томпсона [1⁷], обусловленную рассеянием электронов на сверхпроводящих флуктуациях, мы здесь не учитываем. Рассмотрим кратко вид этих вкладов в (7), дающих аномальное поведение МС на металлической стороне ПМИ.² Как известно, полевая локализационная поправка в трехмерных системах является положительной (что соответствует ОМС), и в слабых полях $\Delta\sigma_{\text{LOC}} \sim H^2$, а в сильных $\Delta\sigma_{\text{LOC}} \sim \sqrt{H}$. При этом область сильных и слабых полей определяется соотношением коэффициента диффузии D и времени сбоя фазы τ_{in} электронов при неупругих столкновениях [1⁷]. Величина полевой корреляционной поправки обусловлена природой электрон-электронного взаимодействия при движении электрона в случайном потенциале. Однако ее знак всегда отрицателен, что соответствует ПМС, и в пределе слабых полей $\Delta\sigma_{\text{INT}}(H) \sim -H^2$, а в сильных полях $\Delta\sigma_{\text{INT}}(H) \sim -\sqrt{H}$. При этом область слабых и сильных полей для обычного кулоновского взаимодействия определяется соотношением коэффициента диффузии носителей D и температуры (чем меньше последняя, тем ниже лежит граница сильных и слабых полей). При учете электрон-электронного взаимодействия в случае спинового расщепления электронных состояний предел сильных и слабых полей определяется соотношением энергии расщепления и тепловой энергии носителей (чем больше последняя, тем ниже лежит граница сильных и слабых полей) [1⁸]. В заключение заметим, что на знак квантовых поправок в МС сильное влияние оказывает спин-орбитальное взаимодействие. Как следует из [1⁷] (см. также [8]), для случая сильного спин-орбитального рассеяния величина $\Delta\sigma_{\text{LOC}}(H)$ может менять знак с положительного (ОМС) на отрицательный (ПМС), сохраняя прежний характер зависимости от магнитного поля.

Сопоставляя сказанное выше о возможной природе слабых (степенных) вкладов в проводимость полупроводников вблизи ПМИ с экспериментальными результатами данной работы, следует сказать, что сделанное в [1, 10] предположение о существовании металлического канала проводимости вдоль границ зерен подтверждается. В пользу этого свидетельствует преобладание положительного корневого вклада в температурную и отрицательную магнитополевую зависимости проводимости низкоомных образцов в области самых низких температур и классически слабых магнитных полей. В таком контексте членам $A\sqrt{T}$ и $-B\sqrt{H}$ в формулах (2)—(4) можно приписать смысл квантовых поправок, учитывающих электрон-электронное взаимодействие. Независимость коэффициента B от температуры свидетельствует о том, что МС металлического канала проводимости по границам зерен обусловлено зеэмановским расщеплением состояний с противоположными спинами [8, 18], что характерно именно для германия p -типа (см. [1⁷, 19]).

² Аномальность МС в этом случае заключается уже в том, что величина $\Delta\sigma_{\text{кв}}$ достаточно велика даже в классически слабых магнитных полях, где $\Delta\sigma_{\text{кл}}$ пренебрежимо мало.

Таким образом, проведенное исследование, а также результаты более ранних работ [1, 10] показывают, что низкотемпературный электроперенос по границам зерен в поликристаллическом германии, легированном ртутью и компенсированном сурьмой, осуществляется по двум параллельным каналам с металлическим и активационным механизмами проводимости соответственно. При этом транспорт носителей в металлическом канале описывается теорией квантовых поправок к Больцмановской проводимости, а в активационном канале — прыжковым механизмом проводимости с переменной энергией активации типа закона Мотта. Наличие металлического канала проводимости можно связать с вероятным обогащением границ зерен металлическими примесями (ртути и сурьмы) в результате сегрегации последних вдоль границ [1, 10]. Активационный же канал с моттовским механизмом электропереноса скорее всего обусловлен периферийными участками границы, в которых концентрация металлических примесей выше, чем в объеме зерен, где она, согласно [1, 10], порядка 10^{15} — 10^{16} см⁻³, но ниже, чем в металлическом канале («ядре») границы. Кроме того, прыжковый вклад в проводимость по границам зерен может быть также связан со «срывом» металлической проводимости на периферийных, более удаленных от «ядра», участках границ из-за наличия компенсирующей примеси (сурьмы). Возможность такого «срыва» экспериментально подтверждена в работах [20–22]. В нашем случае подтверждением «срыва» служит наблюдавшийся в экспериментах факт полного отсутствия экспоненциального члена в эмпирическом соотношении (2) в некомпенсированных образцах поликристаллического германия выше 4.2 К (вплоть до 20–25 К).

Л и т е р а т у р а

- [1] Джульде Д. А., Федотов А. К. Вестник БГУ. Физика, математика, механика, 1986, сер. 1, № 8, с. 65–67.
- [2] Tweet A. G. Phys. Rev., 1955, vol. 99, N 4, p. 1182–1189.
- [3] Sharma R. P. J. Appl. Phys., 1985, vol. 57, N 6, p. 2026–2029.
- [4] Miretadi D. K., Norrison S. K. J. Appl. Phys., 1984, vol. 55, N 10, p. 3658–3663.
- [5] Tawfik A. Appl. Surf. Sci., 1985, vol. 22–23, N 2, p. 772–780.
- [6] Браташевский Ю. А., Окунев В. Д., Пафомов Н. Н., Самойленко Э. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 3, с. 723–727.
- [7] Jasuda K. Phys. St. Sol. (a), 1977, vol. 41, N 2, p. 182–184.
- [8] Полянская Т. А. В кн.: Свойства двумерного электронного газа и поверхности в полупроводниках. Л., ФТИ АН СССР, 1986, с. 21–72.
- [9] Mott N. T., Kaveh M. Adv. Phys., 1985, vol. 34, p. 329–401.
- [10] Шендеровский В. А., Джульде Д. А., Немиш И. Ю. и др. Препринт ИФ АН УССР, № 15. Киев, 1986, с. 3–25.
- [11] Бонч-Бруевич В. Л. В кн.: Вопросы физики пролупроводников. Л., ФТИ АН СССР, 1984, с. 197–231.
- [12] Kaveh M., Mott N. F. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1981, vol. 14, N 22, p. L659–L664.
- [13] Звягин И. П., Воробьев П. А. Вестник МГУ. Физика, астрономия, 1983, т. 24, № 6, с. 90–92.
- [14] Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М., 1984. 192 с.
- [15] Kaveh M., Viser N. Adv. Phys., 1984, vol. 33, N 4, p. 257–372.
- [16] Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир, 1971. 470 с.
- [17] Альтшуллер В. Л., Аронов А. Г., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. ЖЭТФ, 1981, т. 81, № 2, с. 768–783.
- [18] Rosenbaum T. F. Phys. Rev., 1983, vol. B 27, N 12, p. 7509–7523.
- [19] Ионов А. Н. Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 35, № 9, с. 378–390.
- [20] Redfield D., Crandoll R. S. Proc. X Intern. Conf. on Physics of Semiconductors. Boston, 1970, p. 574–575.
- [21] Гаджиев А. Р., Рыбкин С. М., Шлимак И. С. Письма в ЖЭТФ, 1972, т. 15, № 10, с. 605–608.
- [22] Ионов А. Н. Автореф. канд. дис. Л., ФТИ АН СССР, 1984.