

Теория явлений переноса в поликристаллических пленках халькогенидов свинца. Подвижность. Невырожденная статистика

© Ш.Б. Атакулов[†], С.М. Зайнолобидинова, Г.А. Набиев^{*†}, М.Б. Набиев, А.А. Юлдашев*

Ферганский государственный университет,
150100 Фергана, Узбекистан

* Ферганский политехнический институт,
105107 Фергана, Узбекистан

(Получена 17 апреля 2012 г. Принята к печати 1 ноября 2012 г.)

Экспериментально исследована подвижность невырожденных электронов в блочно-монокристаллических и поликристаллических пленках РbТе. При одной и той же концентрации носителей заряда полученные результаты сравнены с подвижностью электронов в массивных кристаллах. В предположении ограничения подвижности носителей заряда межкристаллитными потенциальными барьерами проведено теоретическое рассмотрение переноса электронов в электрическом поле и установлено согласие теории и эксперимента.

1. Введение

Большинство твердых кристаллических тел имеют поликристаллическую структуру. Для них существенна оценка вклада границ кристаллитов в общее сопротивление. Вычисление электрического сопротивления, обусловленного плоскостными дефектами, наталкивается на значительные трудности как при постановке задачи о рассеянии носителей, так и при поиске методов математического моделирования [1]. Об интересе к проблеме свидетельствует решение задачи о прохождении тока через границу раздела кристаллитов в металле для случая, когда направление тока перпендикулярно плоской границе [2].

Для поликристаллических полупроводников такая задача имеет свои особенности, связанные, например, с локализацией избыточного заряда на плоских границах раздела. Сильные электрические поля в областях пространственного заряда и ощутимые геометрические размеры областей не позволяют применять приближение слабого поля, как это предложено в [2].

В настоящей работе сделана попытка макроскопической интерпретации особенностей переноса электронов через плоскую границу в поликристаллической пленке полупроводника и проведено сравнение с экспериментом (на примере пленок РbТе).

2. Эксперимент

Эффективным методом изучения механизмов рассеяния электронов в пленках является установление температурной зависимости эффекта Холла. Нами исследованы температурные зависимости холловских концентрации электронов (n_H) и подвижности (μ_H) в поликристаллических (полученных на аморфных подложках из полиимида), блочно-монокристаллических (полученных на ориентирующих подложках из слюды мусковита) пленках и в массивных кристаллах РbТе.

Пленки РbТе толщиной 1–3 мкм получали испарением при $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$ навески РbТе(РbI₂) из кварцевого тигля в квазизамкнутой системе в вакууме при остаточном давлении $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Концентрация электронов в навеске, которая приготавливалась измельчением заранее исследованных кристаллов, составляла $(2-4) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Температура конденсации составляла $(350 \pm 10)^\circ\text{C}$. Концентрация n_H в пленках практически совпадала с концентрацией в навеске; температурная зависимость подвижности $\mu_H(T)$ в пленках и в кристаллах измерялась при одной и той же концентрации электронов.

Чтобы исключить влияние атмосферы на свойства пленок, измерения проводили после завершения процесса конденсации непосредственно в технологическом объеме по методике [3]. Результаты эксперимента даны на рис. 1.

Кривые $\mu_H(T)$ во всех образцах имеют степенной характер и аппроксимируются выражением

$$\mu_H \propto T^{-\gamma}. \quad (1)$$

Экспериментальный показатель степени γ для массивного кристалла составляет 2.2 (кривая 1) и практически от температуры не зависит. Для пленок, блочных и поликристаллических, при 120 К $\gamma = 1.2$ (кривая 2) и 0.85 (кривая 3) соответственно. С ростом температуры γ в пленках возрастает и стремится к значению в кристаллах. Значения μ_H в блочных пленках меньше значений в кристаллах в 3.5 раза при 120 К и в 1.25 раза при 300 К; для поликристаллических пленок это различие соответствует 6 и 1.6 раза; с ростом температуры различие μ_H ослабляется.

3. Теория

Многочисленные эксперименты показывают [3,4], что для халькогенидов свинца зонные параметры пленок при одной и той же концентрации носителей заряда совпадают с параметрами массивных кристаллов. Следовательно, изменения в зависимости $\mu_H(T)$ связаны не с зонными, а со структурными особенностями пленок.

[†] E-mail: atakulovsh@mail.ru

^{*†} E-mail: gulamnabi@mail.ru

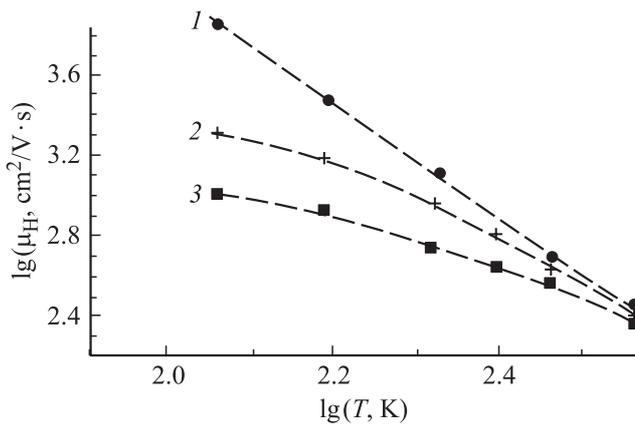


Рис. 1. Типичные температурные зависимости μ_H в кристаллах (1), в блочных (2) и поликристаллических (3) пленках РbТе. Концентрация электронов во всех образцах одинакова, $n_H \approx 2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, и от температуры в интервале 77–400 К не зависит.

В кристаллах РbТе величина γ задается основным механизмом рассеяния электронов и температурной зависимостью эффективной массы плотности состояний (m_{dn}) в зоне проводимости [5]:

$$\mu_H \propto m_{dn}^{-2.5} T^{-r}. \quad (2)$$

Показатель r (параметр рассеяния) в кристаллах РbТе учитывает механизмы рассеяния электронов. При невырожденной статистике (для РbТе $n_H < 10^{19} \text{ см}^{-3}$) r определяется рассеянием на длинноволновых акустических фононах и полярным рассеянием на оптических фононах [5]. Обозначая через τ_{ac} и τ_{opt} времена релаксации, связанные с этими типами рассеяния, для результирующего времени релаксации τ_0 получим

$$\tau_0^{-1} = \tau_{ac}^{-1} + \tau_{opt}^{-1}, \quad (3)$$

что следует из независимого вклада в τ_0 каждого типа рассеяния. Для акустических и оптических фононов $\tau_{ac} \propto T^{-1.5}$, $\tau_{opt} \propto T^{-0.5}$, поэтому в (2) $0.5 < r < 1.5$, что вместе с $m_{dn} \propto T^{0.5}$ [5] дает для γ в кристаллах интервал $1.75 < \gamma < 2.75$, включающий в себя экспериментальное значение $\gamma \approx 2.2$ (рис. 1, зависимость 1).

Пленки РbТе, растущие на инородных подложках, состоят из блоков или кристаллитов. В пленках на слюде блоки одинаково ориентированы в направлении роста и слабо разориентированы между собой в плоскости подложки; межблочные границы представляют собой малоугловые дислокационные стенки [3,4]. Пленки на полиимиде текстурированы в направлении роста с ориентацией ($h00$) [4]. Кристаллиты в них беспорядочно разориентированы между собой в плоскости подложки. Границы кристаллитов — мало- и среднеугловые дислокации [4]. Средний размер кристаллитов и блоков: $L = 700\text{--}800 \text{ \AA}$ на полиимиде и $1000\text{--}2000 \text{ \AA}$ на слюде [4].

Деформационный потенциал, возникающий вблизи дислокаций, или оборванные связи образуют на границах электронные поверхностные состояния (ПС), энергетический уровень которых E_s , расположен в запрещенной зоне [3]. Причиной возникновения электронных ПС на границах могут быть и одномерные или двумерные неровности поверхности кристаллитов в местах их соприкосновения [6,7]. В роли неровности могут проявляться дислокации несоответствия.

Если материал пленки легирован так, что энергия уровня Ферми $E_F > E_s$, ПС захватывают электроны проводимости, образуя на границах потенциальные барьеры

$$\varphi(x) = \frac{e^2 N_d}{2\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{l}{a} - x \right)^2. \quad (4)$$

Здесь $\epsilon\epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость (для РbТе $\epsilon = 400$ [5]), $l = gfN_s/N_d$ — толщина барьера (радиус экранирования избыточного заряда на ПС), N_s — концентрация ПС, g — фактор вырождения ПС, N_d — степерь легирования материала пленки, f — функция заполнения ПС электронами,

$$f = \left[1 + \exp \frac{\varphi(0) - E_F + E_s}{kT} \right]^{-1}, \quad (5)$$

x — координата, отсчитываемая от границы в глубину пленки (рис. 2); отсчет энергии E ведется от дна зоны проводимости ($E_c = 0$); k — постоянная Больцмана.

Когда $\varphi(0) + E_s < E_F$, $f = 1$, $\varphi(0) = e^2 g^2 N_s^2 / 8\epsilon\epsilon_0 N_d$. При этом

$$N_s < \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 N_d (E_F - E_s)}{e^2 g^2}} = N_s^* \quad (6)$$

и барьер имеет вид, как на рис. 2, а. Когда условие (6) нарушается, $\varphi(0)$ необходимо искать совместным решением уравнений (4) и (5). В первом приближении это

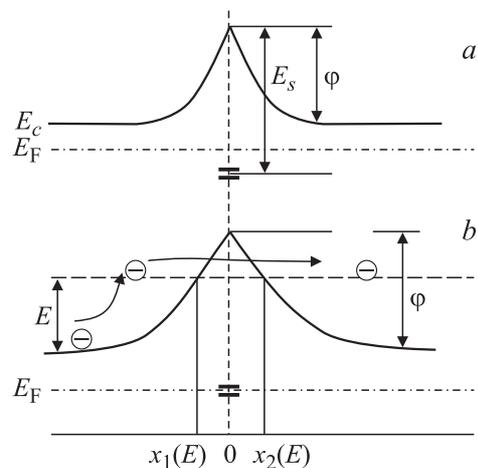


Рис. 2. Изгиб зоны проводимости E_c в пленках на границах при выполнении (а) и нарушении (б) условия (6). Стрелками показан процесс перехода электрона через барьер.

решение имеет вид

$$\varphi(0) \approx E_F - E_s + kT \ln \left(\frac{N_s}{N_s^*} - 1 \right), \quad (7)$$

что соответствует рис. 2, *b*.

Обычно концентрации ПС велики и реализуется ситуация, соответствующая рис. 2, *b*.

Следуя [1], введем понятие „пробного“ электрона, т.е. электрона, поведение которого можно „проследить“ в веществе, помещенном в электрическое поле. Такой электрон в электрической цепи дает вклад в ток, если он эту цепь замыкает. Для пробного электрона тривиально справедлива теорема: пробный электрон дает вклад в электропроводность тогда и только тогда, когда его с равной вероятностью можно обнаружить в любом месте замкнутой цепи.

Доказательство теоремы вытекает из того, что отсутствие пробного электрона на каком-либо участке цепи означает ее разомкнутость, при этом электрического тока нет.

Искажения вблизи дислокаций меняют дефектную структуру решетки, но дефекты в РbТе не определяют механизм рассеяния, т.е. в области барьера с характерным размером l вновь определяющим является рассеяние на фононах. Влияние барьера на перенос носителя заряда в электрическом поле сводится лишь к тому, что он либо проходит через барьер, либо от него отражается. Из теоремы следует, что отраженный от барьера электрон вклада в токоперенос не дает. Процесс описывается вероятностью $P(E)$ прохождения носителя через барьер (E — энергия носителя).

Если в однородном кристалле время релаксации задается (3), то в области барьера электрон может иметь такое значение времени релаксации с вероятностью $P(E)$, так как вклад в токоперенос дает только электрон, прошедший через барьер. Учитывая независимость процессов фононного рассеяния и прохождения носителя через барьер, для результирующего времени релаксации τ в одном блоке или кристаллите (и во всей пленке) имеем

$$\frac{L}{\tau} = \frac{L-l}{\tau_0} + \frac{l}{\tau_0 P(E)}, \quad \text{или } \tau = \tau_0 \frac{LP(E)}{(L-l)P(E) + l}. \quad (8)$$

Величины L и l учитывают размеры неоднородностей, а $P(E)$ — параметры барьера и характер прохождения носителя через него. L в пленках определяется посредством структурных исследований, а величина l определена выше — см. (4).

Перейдем к вычислению $P(E)$. Носитель заряда может преодолеть потенциальный барьер посредством термоактивации с вероятностью $P_a(E)$ и туннелирования с вероятностью $P_t(E)$ с минимальной затратой энергии (см. рис. 2, *b*), что в математическом смысле означает: прохождение через барьер осуществляется при максимальном значении $P(E)$,

$$dP(E)/dE = 0. \quad (9)$$

Физический смысл (9) состоит в том, что носитель активируется до энергии E , а затем туннелирует через барьер на уровне E . Так как процесс носит вероятностный характер,

$$P(E) = P_a(E)P_t(E). \quad (10)$$

Активация на уровень с энергией E задается статистикой Больцмана:

$$P_a(E) = A \exp(-E/kT). \quad (11)$$

Вероятность туннелирования с уровня с энергией E есть

$$P_t(E) = B \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1(E)}^{x_2(E)} \sqrt{2m_{dn}[\varphi(x) - E]} dx \right\}, \quad (12)$$

где $x_1(E)$ и $x_2(E)$ — симметричные относительно $x = 0$ квазиклассические точки поворота, \hbar — постоянная Планка. Замена переменной в (12) $z = \varphi(x) - E$ дает

$$P_t(E) = B \exp \left\{ -4 \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 m_{dn}}{e^2 \hbar^2 N_d}} \int_0^{\varphi(0)-E} \sqrt{\frac{z}{z+E}} dz \right\}. \quad (13)$$

A и B — численные коэффициенты порядка 1, которые не повлияют на результаты.

Объединяя (9)–(13), приходим к параметрическому уравнению

$$-\frac{1}{kT} + 4 \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 m_{dn}}{e^2 \hbar^2 N_d}} \frac{d}{dE} \int_0^{\varphi(0)-E} \sqrt{\frac{z}{z+E}} dz = 0, \quad (14)$$

решение которого задает энергию носителей ($E \pm kT$), определяющих явления переноса.

После последовательного интегрирования и дифференцирования в (14) имеем

$$-\frac{1}{kT} + 4 \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 m_{dn}}{e^2 \hbar^2 N_d}} \ln \frac{\sqrt{\varphi(0)} + \sqrt{\varphi_0 - E}}{\sqrt{E}} = 0. \quad (15)$$

Решение (15) имеет вид

$$E = \left(\frac{2C}{C^2 + 1} \right)^2 \varphi(0), \quad C = \exp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{e^2 \hbar^2 N_d}{\varepsilon \varepsilon_0 m_{dn} k^2 T^2}}. \quad (16)$$

Учет в (10) соотношений (11), (13) и (16) дает

$$P(E) = AB \exp \left(-\frac{C^2 - 1}{C^2 + 1} \frac{\varphi(0)}{kT \ln C} \right). \quad (17)$$

При $C \rightarrow 1$ неопределенность $0/0$ разрешается по правилу Лопитала

$$\lim_{C \rightarrow 1} \frac{C^2 - 1}{(C^2 + 1) \ln C} = 1.$$

В физическом смысле $C = 1$ соответствует туннельно-непрозрачному барьеру.

Параметры процессов переноса

		$L, \text{нм}$				→		60		80		100		150	
$T, \text{К}$	$P(E)$	$\frac{m_{dn}}{m_0}$	$\mu_0, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\frac{\mu_{f1}}{\mu_0}$	$\frac{\mu_{f2}}{\mu_0}$	$\frac{\mu_{th}}{\mu_0}$	ξ	$\frac{\mu_{th}}{\mu_0}$	ξ	$\frac{\mu_{th}}{\mu_0}$	ξ	$\frac{\mu_{th}}{\mu_0}$	ξ		
120	0.14	0.21	7100	0.28	0.17	0.20	1.78	0.25	1.67	0.29	1.60	0.38	1.40		
170	0.27	0.25	3150	0.44	0.27	0.31	1.16	0.43	1.05	0.48	0.94	0.58	0.75		
220	0.36	0.28	1250	0.66	0.44	0.46	0.87	0.53	0.76	0.58	0.67	0.68	0.52		
260	0.41	0.30	720	0.73	0.56	0.51	0.74	0.58	0.63	0.64	0.55	0.72	0.42		
300	0.46	0.32	450	0.82	0.62	0.56	0.63	0.63	0.52	0.68	0.46	0.76	0.34		
350	0.64	0.35	350	0.87	0.69	0.72	0.5	0.77	0.39	0.81	0.34	0.87	0.26		

Примечание. μ_{f1}, μ_{f2} — экспериментальные значения подвижности в пленках на слюде и полиимиде соответственно; μ_{th} — подвижность в пленке, рассчитанная по формуле (18); μ_0 — экспериментальная и теоретическая подвижность в объемном образце.

В пленках технологически задаваемые параметры — это N_d, N_s, E_s и L . При одном и том же уровне легирования и температуре для кристаллов и пленок параметры ε, m_{dn} и N_d одинаковы. Поэтому соотношения (8) и (17) при естественно характеризующих пленку параметрах N_s, E_s и L однозначно количественно описывают различие подвижностей в пленках и кристаллах и их температурные зависимости.

Макроскопическая подвижность (μ_0) в кристаллах (подвижность в однородных образцах) определяется соотношением $\mu_0 = e\langle\tau_0\rangle/m_{dn}$, где $\langle\tau_0\rangle$ — усреднение времени релаксации по всем возможным значениям энергии электронов в (3). Аналогично подвижность в пленке согласно (8) есть

$$\mu = \frac{e}{m_{dn}}\langle\tau\rangle = \frac{e}{m_{dn}}\left\langle\tau_0 \frac{LP(E)}{(L-l)P(E)+l}\right\rangle = \frac{e}{m_{dn}}\langle\tau_0\rangle\left\langle\frac{LP(E)}{(L-l)P(E)+l}\right\rangle. \quad (18)$$

Для пленки температурная зависимость подвижности (1) имеет вид

$$\mu_f \propto T^{-d \lg \mu / d \lg T} = T^{-\gamma_f} = T^{-\gamma+\xi}, \quad (19)$$

где ξ находится дифференцированием (18) при учете входящих в него параметров, задаваемых (16), (17). В области рассматриваемых температур $(C^2 - 1)/(C^2 + 1) \ln C$ — медленно меняющаяся функция ~ 1 , поэтому

$$\xi = \frac{C^2 - 1}{C^2 + 1} \frac{\varphi_0}{kT \ln C} \frac{l}{(L-l)P(E)+l}. \quad (20)$$

Так как $\xi > 0, \gamma_f < \gamma$, т.е. ослабление температурной зависимости μ_f в сравнении с μ_H непосредственно следует из (19) и (20).

4. Обсуждение результатов

Для количественных оценок необходимо конкретизировать $\varphi(0)$. Будем считать, что при $n_H \approx 2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ уровень Ферми совпадает с дном зоны проводимости,

а концентрация ПС столь велика, что $\varphi(0)$ задается соотношением (7). Тогда с точностью до kT $\varphi(0) \approx |E_s|$. Если поверхностная локализация электронов связана с деформационным потенциалом, то, согласно [4], $E_s \approx -0.02 \text{эВ}$ (в принципе природа ПС здесь не столь важна). Возьмем это значение E_s за основу. Тогда, согласно (4), $l \approx 40 \text{нм}$ (при расчете полагалось $n_H = N_d$ в соответствии с теорией [8]).

При расчетах, касающихся РbТе, важное значение имеет идентификация m_{dn} . Дело в том, что РbТе обладает неизотропной зоной проводимости. Вблизи экстремумов зона параболична, а изоэнергетические поверхности имеют вид четырех эллипсоидов с центрами на краях зоны Бриллюэна в направлениях [111]. При достаточно больших энергиях наблюдается отклонение от параболичности, причем продольная и поперечная эффективные массы зависят от энергии различным образом: форма изоэнергетических поверхностей отличается от эллиптической [5,9]. Наиболее надежными данными для m_{dn} следует считать данные [9], где по измерениям термоэдс в классически сильных магнитных полях для $n_H \approx 2.2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ найдено $m_{dn}(77 \text{К}) \approx 0.17m_0$ (m_0 — масса свободного электрона). Используя это значение, легко определить m_{dn} для других температур согласно соотношению $m_{dn}(T) = m_{dn}(77 \text{К}) \cdot (T/77)^{0.5}$.

В таблицу сведены расчетные значения параметров (17) и (20), а также экспериментальные данные рис. 1 и их сравнение с расчетами по формуле (18).

Сравнение данных рис. 1 и таблицы показывает более чем хорошее согласие эксперимента и развитой здесь теории. Некоторое расхождение в значениях связано с достаточно произвольным заданием при расчетах параметров E_s и L , поэтому данные в таблице приведены для различных значений L ($L = 60, 80 \text{нм}$ для пленок на полиимиде, $L = 100, 150 \text{нм}$ для пленок на слюде). Для каждой конкретной пленки величина L требует усреднения по соответствующим структурным исследованиям (например, обработкой гистограмм).

Один из авторов считает своим приятным долгом выразить признательность А.Я. Шиху за многолетние обсуждения природы физических явлений в неоднородных полупроводниках.

Список литературы

- [1] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1984).
- [2] А.В. Латышев, А.А. Юшканов. *ЖТФ*, **70**, 1 (2000); *ФТТ*, **43**, 1744 (2001).
- [3] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1985).
- [4] Ш.Б. Атакулов, И.М. Коканбаев. *Термические и радиационно-стимулированные процессы в поликристаллических пленках халькогенидов свинца* (Ташкент, Фан, 1992).
- [5] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1972).
- [6] V.A. Pogrebnyak, V.M. Yakovenko, I.V. Yakovenko. *Phys. Lett. A*, **209**, 103 (1995).
- [7] В.А. Погребняк, В.М. Яковенко, И.В. Яковенко. *ФТТ*, **39**, 1875 (1995).
- [8] Sh.B. Atakulov. *Sol. St. Commun.*, **51**, 415 (1984); Ш.Б. Атакулов. *ФТП*, **18**, 1862 (1984).
- [9] И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич. *ФТТ*, **8**, 1955 (1966).

Редактор Л.В. Шаронова

Theory of transport phenomena in polycrystalline films of lead chalcogenides. Mobility. Non-degenerated statistics

Sh.B. Atakulov, S.M. Zaynolobidinova, G.A. Nabiev,
M.B. Nabiyev, A.A. Yuldashev**

Ferghana State University,
150100 Ferghana, Uzbekistan

* Ferghana Polytechnical Institute,
105107 Ferghana, Uzbekistan

Abstract Non-degenerated electrons mobility in the quazi-monocrystalline and polycrystalline PbTe films is investigated experimentally. The results obtained are compared with the data for crystals at identical concentrations of charge carriers. In the assumption of restriction of electron mobility due to intercrystalline potential barriers, theoretical consideration is carried out of electron transfer in an electric field and concurrence of the theory to experiment is revealed.