

Влияние окисления на проводимость нанокристаллических пленок PbTe(In) в переменном электрическом поле

© А.А. Добровольский[†], Т.А. Комиссарова, З.М. Дашевский*, В.А. Касиян*,
Б.А. Акимов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

* Университет Бен-Гуриона,
84105 Бир Шева, Израиль

(Получена 23 апреля 2008 г. Принята к печати 12 мая 2008 г.)

Исследованы температурные и частотные зависимости компонент полного импеданса нанокристаллических пленок PbTe(In) в температурном диапазоне 4.2–300 К в области частот 20 Гц–1 МГц. Пленки осаждались на охлажденную стеклянную подложку и отжигались в кислороде при температурах 300 и 350 °С. Транспорт носителей заряда в исследованных пленках определяется переносом заряда по инверсионным каналам на поверхности зерен и переходами через барьеры на межзеренных границах. Определены параметры (сопротивления и емкости), соответствующие каждому из указанных механизмов. В пленке, отожженной при 350 °С, доминирующий вклад в проводимость определяется инверсионными каналами. Показано, что в области низких температур перенос носителей по инверсионным каналам осуществляется посредством прыжковой проводимости.

PACS: 73.63.Bd, 71.55.Ht, 72.20.Ee, 72.30.+q, 81.40.Rs

1. Введение

Легирование индием теллурида свинца приводит к стабилизации положения уровня Ферми на 70 мэВ выше дна зоны проводимости и долговременным процессам релаксации неравновесных электронных распределений при температурах ниже 25 К [1]. В энергетическом спектре PbTe(In) формируется система примесных уровней, связанная с разными зарядовыми состояниями примеси. Стабилизация уровня Ферми приводит к высокой однородности электрофизических свойств образцов и высоким подвижностям электронов ($\mu \geq 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при температуре жидкого гелия). В нанокристаллических пленках на основе PbTe(In) эффект стабилизации обеспечивает высокую однородность электрофизических характеристик отдельных зерен.

Однако в нанокристаллических структурах свойства зерна далеко не всегда являются определяющими. Существенный вклад в проводимость могут вносить поверхностные эффекты и барьеры, формирующиеся на границах нанокристаллитов. В частности, нанокристаллические пленки PbTe(In), осажденные на охлажденную стеклянную подложку, обладают проводимостью *p*-типа [2]. При температурах ниже 150 К в них наблюдается эффект задержанной фотопроводимости. Высокая температура появления задержанной фотопроводимости обусловлена не особенностями энергетического спектра PbTe(In), а наличием межкристаллитных барьеров, приводящих к модуляции зонного рельефа. Исследование импеданса пленок показало, что транспорт носителей определяется наличием двух механизмов: проводимостью вдоль инверсионных каналов [3], формирующихся

на поверхности зерен вследствие наличия оборванных связей, и межкристаллитными барьерами [4]. Анализ импеданс-спектров, проведенный в рамках представления эквивалентных схем, позволил определить параметры (сопротивления и емкости), соответствующие двум указанным выше механизмам проводимости.

Одним из возможных способов модификации свойств нанокристаллических структур является их окисление. Это сложный процесс, который, с одной стороны, может приводить к появлению оксидных фаз на межкристаллитных границах, с другой — хемосорбция кислорода, диффундирующего вдоль границ, приводит к возникновению дополнительных акцепторных состояний на поверхности зерен [5]. Отжиг в атмосфере кислорода может существенно изменять морфологию пленки, в том числе приводить к увеличению среднего размера зерна [5]. В данной работе исследовано влияние окисления на проводимость нанокристаллических структур на основе PbTe(In).

2. Исследованные образцы и методика измерений

Пленки PbTe(In) осаждались на охлажденную до –120 °С стеклянную подложку. В качестве исходной шихты использован монокристалл PbTe, легированный 0.5 ат% In [2]. Скорость роста была 0.2 нм/с. Толщина полученных пленок составляла 1 мкм. Для оценки размеров нанокристаллитов использовалась атомно-силовая микроскопия. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что пленки имеют столбиковую структуру, причем столбики ориентированы перпендикулярно плоскости подложки [2,4]. Диаметр столбиков составлял ~ 70 нм.

[†] E-mail: mila@mig.phys.msu.ru
Fax: (495)9328876

Именно этот размер мы в дальнейшем рассматриваем как характерный размер зерна. Несмотря на то что объем зерен из-за легирования индием должен был бы иметь проводимость n -типа, знаки коэффициентов Зеебека и Холла положительны. Это указывает на то, что транспорт носителей в пленках определяется дырками в инверсионных каналах на поверхности зерен [2].

Золотые контакты были изготовлены методом термического испарения на предварительно нанесенный подслои хрома. Расстояние между контактами составляло 0.1–0.2 мм, ширина пленок 4 мм. Во всем температурном интервале вольт-амперные характеристики пленок были линейны в диапазоне напряжений $U < 0.5$ В. Часть из полученных таким образом пленок (as-grown) отжигалась в кислороде (3 Торр O_2) в двух различных режимах: при температуре $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ в течение 400 мин и при $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$ в течение 180 мин.

Измерения температурных зависимостей сопротивления $\rho(T)$ в статическом режиме проведены в интервале температур 4.2–300 К. Частотные зависимости компонент полного импеданса $Z = Z' - jZ''$ измерены в диапазоне частот f от 20 Гц до 1 МГц. В качестве измеряемых сигналов регистрировались модуль импеданса и фаза, которые пересчитывались в действительную Z' и мнимую Z'' компоненты импеданса и проводимости σ' , σ'' . Измерения на переменном токе проведены измерителем LCR „QuadTech 1920“. Амплитуда опорного сигнала составляла 0.1–0.3 В. Изменение амплитуды опорного сигнала в указанном диапазоне полей не влияло на полученные данные. Для измерений использовалась камера, полностью экранирующая образцы от фонового излучения.

3. Результаты измерений

Температурные зависимости удельного сопротивления исходной (as-grown) и отожженных в кислороде пленок показаны на рис. 1. В области высоких температур на зависимостях $\lg(\rho) = f(1/T)$ наблюдается активационный участок. Энергии активации E_A , рассчитанные с помощью соотношения $\rho \propto \exp(E_A/kT)$, составляли 70, 80 и 30 мэВ для неотожженной, отожженной при 300°C и отожженной при 350°C пленок соответственно. Так же, как и энергия активации, сопротивление пленок при отжиге менялось немонотонно. Низкотемпературный отжиг приводил к повышению сопротивления и энергии активации. Повышение температуры отжига приводило к понижению сопротивления пленок во всем температурном диапазоне и к резкому уменьшению энергии активации.

На рис. 2 представлены импеданс-спектры (зависимости $Z''(Z')$, частота является параметром) пленок при комнатной температуре. Все годографы $Z''(Z')$ в доступном для измерений частотном диапазоне 20 Гц–1 МГц имеют вид незавершенных полуокружностей, смещенных относительно начала отсчета $Z' = 0$ и искаженных

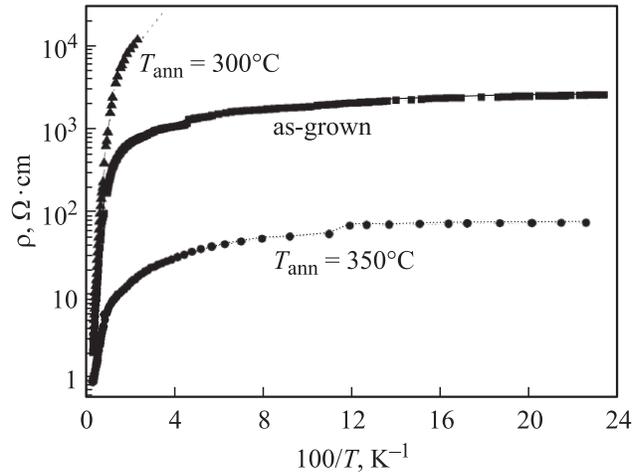


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления ρ , полученные из измерений в статическом режиме, для пленок PbTe(In). Температуры отжига образцов в кислороде указаны у соответствующих кривых.

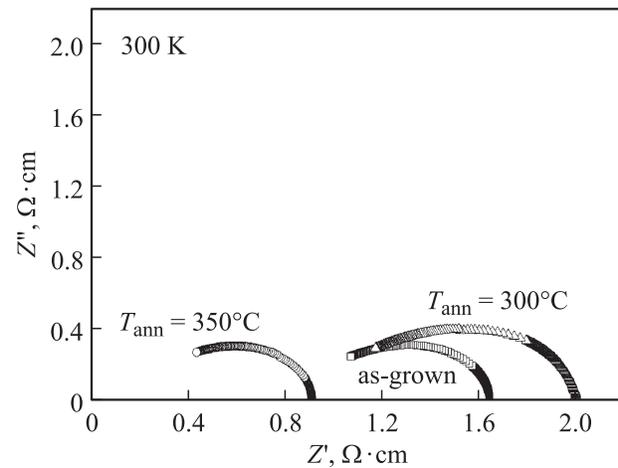


Рис. 2. Импеданс-спектры пленок PbTe(In), измеренные при $T = 300$ К.

в области высоких частот (левая часть кривых). В области низких температур импеданс-спектры являются более завершенными и потому более информативными. На рис. 3 показаны импеданс-спектры всех исследованных образцов (a — as-grown; b — $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$; c — $T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$) при температуре жидкого гелия $T = 4.2$ К. В неотожженной пленке на годографе отчетливо наблюдаются две полуокружности, отвечающие двум механизмам транспорта носителей.

Анализ импеданс-спектров проведен в рамках представления эквивалентных схем. Наличие двух полуокружностей позволяет аппроксимировать экспериментальные данные эквивалентной схемой, представленной контуром, включающим две последовательно соединенные параллельные RC -цепочки. Параметры контура, определяющего проводимость на высоких частотах (сопротивление R и емкость C), могут быть рассчитаны с

использованием соотношений

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$. Подобные соотношения можно использовать и для расчета параметров низкочастотного контура.

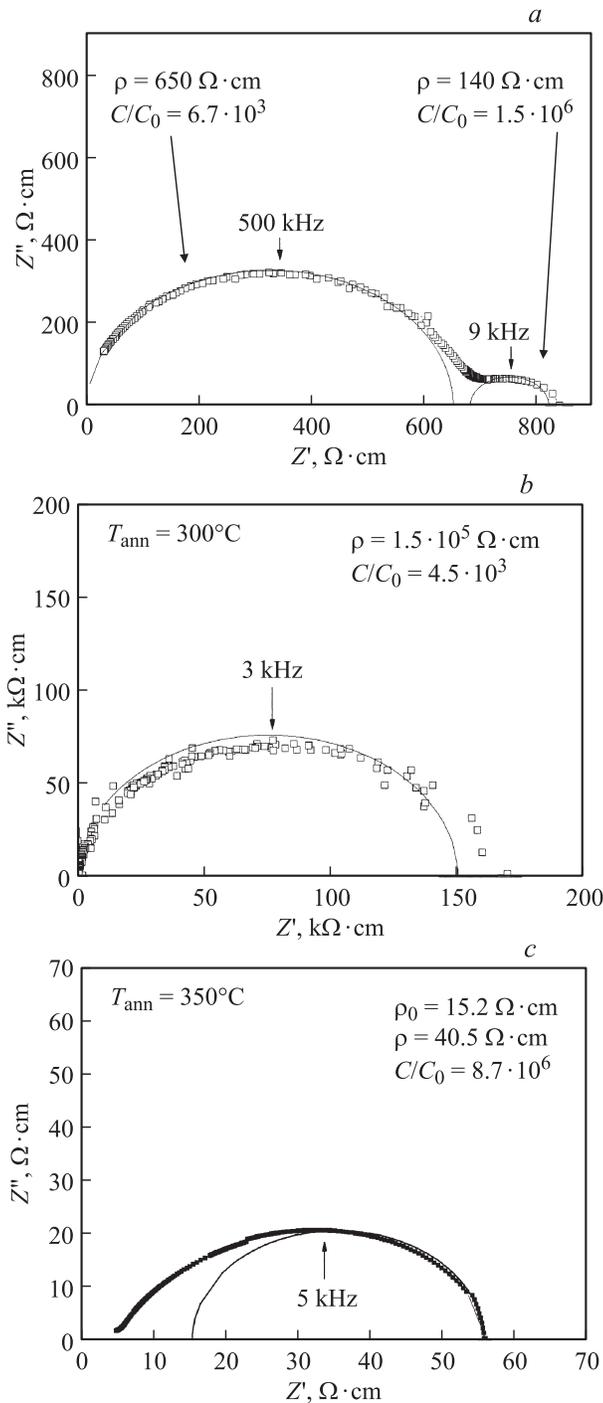


Рис. 3. Импеданс-спектры пленок $PbTe(In)$, измеренные при $T = 4.2$ К. *a* — неотожженная пленка; *b, c* — пленки, отоженные в кислороде при температурах 300 и 350°C соответственно. Линии — расчетные кривые. Параметры расчетных кривых приведены на вставках к рисункам.

Необходимо лишь учесть, что низкочастотная ветвь смещена относительно начала отсчета $Z' = 0$. Рассчитанные параметры контуров указаны на вставках к рисункам. Для удобства сравнения данных для разных пленок, несколько отличающихся по размеру, параметры представлены в виде удельных величин. Геометрическая емкость определяется как $C_0 = \epsilon_0 S/d$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, S — площадь обкладок, d — расстояние между ними. Расчетные кривые показаны на рисунках пунктирными линиями. На рис. 3, *c* сопротивление ρ_0 соответствует смещению контура по оси Z' относительно начала отсчета.

В отоженных пленках явно выражена лишь одна из ветвей импеданс-спектра. В пленке, отоженной при более низкой температуре 300°C, годограф наиболее близок к единичной полуокружности. Соответствующая расчетная емкость близка к емкости, рассчитанной для высокочастотного контура неотожженной пленки. Форма годографа пленки, отоженной при температуре 350°C, повторяет особенности импеданс-спектров пленок, измеренных при $T = 300$ К. Рассчитанное значение емкости для полуокружности в области низких частот близко по величине к емкости низкочастотного контура неотожженной пленки.

4. Обсуждение результатов

Поскольку в образце, отоженном при 300°C, энергия активации является наиболее высокой, логично предположить, что доминирующим механизмом транспорта в данном случае можно считать активационные переходы через межкустальный барьер. Этот же механизм отвечает и за высокочастотную ветвь импеданс-спектра неотожженной пленки. Дополнительные аргументы в пользу этого предположения изложены в работе [4], где рассмотрена модификация годографа неотожженных пленок в условиях подсветки. Низкочастотный контур в неотожженном образце отвечает транспорту носителей вдоль инверсионных каналов на поверхности зерен [2,3]. В образце, отоженном при 350°C, именно этот механизм транспорта становится доминирующим. Это не значит, что интенсивное окисление приводит к исчезновению межкустального барьера. Напротив, появление оксидных фаз и дополнительных акцепторных состояний хемосорбированного кислорода может увеличивать высоту барьера. Однако при этом повышается его туннельная прозрачность, и барьер перестает эффективно влиять на транспорт носителей. В этих условиях появляется возможность получить дополнительную информацию о характере переноса заряда вдоль инверсионных каналов на поверхности зерен. На рис. 4 показана частотная зависимость действительной части проводимости σ' при температуре $T = 77$ К, рассчитанная с помощью соотношения

$$\sigma' = \frac{1}{Z' [1 + (Z''/Z')^2]}. \quad (2)$$

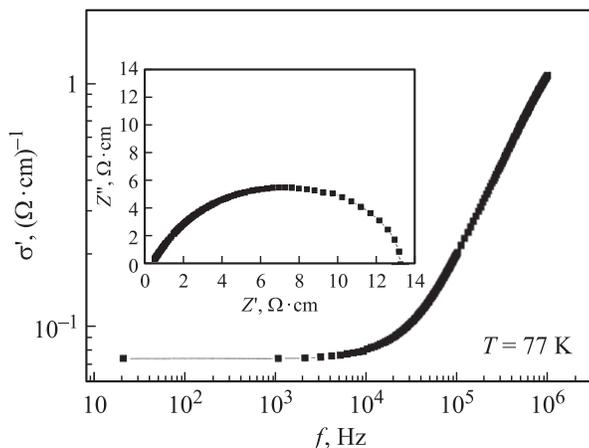


Рис. 4. Частотная зависимость действительной части проводимости σ' для пленки PbTe(In), отожженной в кислороде при температуре 350°C , измеренная при $T = 77\text{ K}$. На вставке — импеданс-спектр пленки при той же температуре.

На вставке к рисунку показан импеданс-спектр пленки при той же температуре. При $T = 77\text{ K}$ годограф рассматриваемой пленки представлен одной ветвью, стремящейся к нулю в области высоких частот. По-видимому, соотношение между вкладами в проводимость от барьеров и инверсионных каналов в данном случае наиболее соответствует доминированию инверсионных каналов. Как видно из рисунка, в области частот свыше 10 кГц проводимость возрастает, следуя закону $\sigma' \propto \omega^{0.7}$. Подобные частотные зависимости σ' характерны для прыжковой проводимости [6].

Наблюдаемый в области высоких температур активационный участок проводимости на статических температурных зависимостях удельного сопротивления пленки PbTe(In) может быть обусловлен вкладом сравнительно невысоких барьеров на межкристаллитных границах. Действительно, исследованные образцы представляют собой неоднородные системы, в которых может наблюдаться разброс барьеров по высоте. В тех случаях, когда барьеры не являются туннельно-прозрачными, барьерный механизм определяется наиболее высокими барьерами. В случае туннельной прозрачности наиболее высоких барьеров процесс активации проводимости может определяться присутствием барьеров с меньшей высотой.

5. Заключение

Отжиг в атмосфере кислорода нанокристаллических пленок на основе PbTe(In) существенно изменяет соотношение вкладов в проводимость от инверсионных каналов на поверхности зерен и переноса через межкристаллитные барьеры. В зависимости от режима отжига вклад барьеров может как возрастать, так и уменьшаться вследствие эффекта туннелирования. В условиях туннельной прозрачности барьеров транспорт носителей в низкотемпературной области определяется прыжковой

проводимостью по инверсионным каналам на поверхности зерен.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ № 07-02-01406, 08-02-00306, 08-02-90104.

Список литературы

- [1] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172**, 875 (2002).
- [2] Z. Dashevsky, R. Kreizman, M.P. Dariel. J. Appl. Phys., **98**, 094309 (2005).
- [3] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **20**, 34 (1986); ФТП, **20**, 38 (1986); ФТП, **21**, 1352 (1987).
- [4] Т. Комиссарова, Д. Хохлов, Л. Рябова, З. Дашевский, В. Касиян. Phys. Rev. B, **75**, 195326 (2007).
- [5] R. Kreizman, N. Traistman, M. Shaked, Z. Dashevsky, M.P. Dariel. Key Eng. Mater., **336–338**, 875 (2006).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1982) т. 1.

Редактор Т.А. Полянская

Oxidation effect on conductivity of nanocrystalline PbTe(In) films in alternating electric field

A.A. Dobrovolsky, T.A. Komissarova, Z.M. Dashevsky*, V.A. Kasiyan*, B.A. Akimov, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

* Ben-Gurion University, 84105 Beer Sheva, Israel

Abstract Temperature and frequency dependence of the impedance components of nanocrystalline PbTe(In) films have been investigated in a temperature range 4.2–300 K at frequencies 20 Hz–1 MHz. The films were deposited on cooled glass substrates with subsequent annealing in oxygen at 300°C and 350°C . Charge transport in the films involves transport along inversion channels at a grain surface and activation at grain barriers. Parameters (resistances and capacitances) corresponding to each mechanism are determined. In the films annealed at 350°C contribution of the inversion channels dominates. It is established that at low temperatures charge transport along the inversion channels is determined by hopping conductivity.