

Д.М. Фреїк

Особливості транспортних явищ у тонких напівпровідникових плівках халькогенідів свинцю (огляд)

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: freik@pu.if.ua*

У статті зроблено короткий огляд робіт, присвячених дослідженню класичного розмірного ефекту у плівках халькогенідів свинцю із різною структурною завершеністю. Розглянуто вплив міжфазних та міжзеренних меж а також дислокацій невідповідності на механізми перенесення та рухливості носіїв заряду в рамках характеристичних довжин, дифузного розсіювання і моделі Петріца.

Ключові слова: тонкі плівки, халькогеніди свинцю, транспортні явища, механізми розсіювання.

Стаття поступила до редакції 21.12.2007; прийнята до друку 15.02.2008.

Зміст

Вступ

1. Структурна модель тонких плівок
 2. Механізми розсіювання носіїв заряду у тонких плівках.
 3. Елементи теорії.
 4. Дзеркальне розсіювання носіїв заряду. Монокристалічні плівки.
 5. Дифузне розсіювання носіїв заряду. Залишкова рухливість. Мозаїчні плівки.
 6. Полікристалічні плівки.
 - 6.1. Електротехнічна модель.
 - 6.2. Механізми перенесення носіїв заряду.
 7. Модель Петріца. Електричні властивості приповерхневих шарів.
 8. Розсіювання носіїв заряду на дислокаціях невідповідності і гетероструктури.
- Висновки.
Література.

Вступ

Плівки халькогенідів свинцю – перспективні матеріали для детекторів і джерел інфрачервоного діапазону оптичного спектру випромінювання [1, 3]. При реалізації лінійок і матриць активних елементів важливим параметром є товщина тонко плівкового матеріалу. З літературних джерел [3-5] відомо, що в області малих товщин, механізми розсіювання в плівках суттєво відрізняються від таких у масивних зразках. Тут, зокрема, необхідно враховувати розсіювання на межах зерен, поверхні, дислокаціях невідповідності та дефектах росту [5-11]. У зв'язку із цим важливою проблемою є оцінка цих додаткових механізмів розсіювання у тонких плівках.

У роботі проведено аналіз результатів дослідження механізмів розсіювання носіїв заряду

у плівках халькогенідів свинцю різної товщини та структурної завершеності виконаних, в основному, у фізико-хімічному інституті та кафедрі фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника [12-17].

I. Структурна модель тонких плівок

У загальному випадку тонку плівку, осаджену на підкладку різними методами [2], можна уявити як складну багатофазну систему до якої входять міжфазні межі ("плівка-підкладка" або "плівка-вакуум (повітря, газ)") та міжзеренні межі (рис. 1.)[4]. Зауважимо, що важливими технологічними факторами при вирощуванні плівок методом осадження із парової фази, що знайшов широке використання для халькогенідів свинцю, є

температура випаровування наважки і осадження (підкладка), вид самої підкладки (монокристал, полікристал, аморфна), стан її поверхні, склад залишкових газів у вакуумній системі при осадженні, а також товщина (d) плівки та багато інших [2].

Якщо для міжфазних меж важливим параметром плівок є їх товщина, то для міжзеренних меж – розмір кристалітів D . Так, зокрема, якщо $D \gg d$, тоді



Рис. 1. Схема міжфазних і міжзеренних меж в тонкоплівковій структурі [4].

вплив міжзеренних меж незначний, а при $D \gg d$ суттєвої ролі не відіграє поверхня плівок.

II. Механізми розсіювання носіїв заряду у тонких плівках

Поверхня у тонких плівок завжди більша ніж у масивних кристалах, тому крім розсіювання на фонах (акустичних і оптичних), кулонівському потенціалі, іонізованих дефектах, між електронному, які можна розрахувати у наближенні часу релаксації або варіаційним методом [28-29], необхідно враховувати міжфазне та міжзеренне розсіювання.

Вплив поверхні (міжфазне розсіювання) можна розділити за характеристичними довжинами [4]:

– рекомбінаційна довжина (λ_r) пов'язана із рекомбінацією надлишкових носіїв, що генеруються шляхом інжекції чи оптичного збудження. Вона важлива у процесах фотопровідності. Рекомбінаційна довжина визначається згідно

$$\lambda_r = \sqrt{\frac{kT}{e}} \mu \tau_r, \quad (1)$$

тут μ – рухливість і τ_r – час релаксації фотопровідності, k – стала Боцмана, T – абсолютна температура, e – елементарний заряд. Для тонких плівок $\lambda_r \sim 50$ мкм, що суттєво перевищує їх товщину. Тому процеси поверхневої рекомбінації не відіграють важливої ролі у механізмах розсіювання;

– дебаєвська довжина (λ_D), або довжина екранування визначає область просторового заряду і, як правило, вона значно менша за d . Для спрощення її впливу при аналізі поверхневих ефектів у напівпровідникових матеріалах необхідно реалізувати умову $d \geq 5\lambda_D$;

– де-бройлівська довжина носіїв (λ_{D-B}) може сильно проявлятися у дуже тонких плівках

($d < 0,1$ мкм) при високих концентраціях носіїв ($n \geq 10^{18}$ см⁻³). За цих умов де-бройлівська довжина може бути порівняною із дебаєвською довжиною і товщиною плівки ($\lambda_{D-B} \approx \lambda_D \approx d$). При цьому слід очікувати сильного спотворення області просторового заряду, пов'язаного із ефектами квантування;

– середня довжина вільного пробігу носіїв (λ) визначає роль процесів розсіювання у механізмах транспортних явищ. За умови, що середня довжина вільного пробігу стає порівняною із дебаєвською довжиною ($\lambda \approx \lambda_D$), має місце суміщення об'ємних і поверхневих процесів розсіювання. При $\lambda \approx d$ або $\lambda \approx D$ домінуючими механізмами можуть стати розсіювання на міжфазних межах або межах зерен відповідно. Оцінку довжини вільного пробігу можна зробити згідно:

$$\lambda = \frac{\mu h}{2e} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Тут n – концентрація носіїв, h – стала Планка.

Зауважимо, що для халькогенідів свинцю, через значну концентрацію носіїв ($\sim 10^{18}$ см⁻³), надзвичайно важко, або взагалі неможливо спостерігати поверхневі явища.

III. Елементи теорії

За умови, що механізми розсіювання є незалежними, а концентрація носіїв і їх ефективна маса малі у всіх областях конденсату, результуюча рухливість буде визначатися правилом Маттісена [4,7]:

$$\frac{1}{\mu_{\text{exp}}} = \frac{1}{\mu_{\text{П}}} + \frac{1}{\mu_{\text{С}}} + \frac{1}{\mu_{\text{V}}}, \quad (3)$$

де μ_{exp} – експериментальне значення рухливості, $\mu_{\text{С}}$ – залишкова рухливість,

$$\mu_{\text{П}} = \frac{\mu_{\text{V}}}{(1 + \lambda/d)} \text{ – поверхнева рухливість,} \quad (4)$$

μ_{V} – об'ємне значення рухливості

У свою чергу залишкова рухливість $\mu_{\text{З}}$ у нашому випадку визначається рухливістю на міжзеренних межах $\mu_{\text{С}}$ та рухливістю, пов'язаною із розсіюванням на дислокаціях невідповідності $\mu_{\text{д}}$ для епітаксійних структур на межі "підкладка (монокристал) – плівка". Ці рухливості можна розрахувати із наступних виразів відповідно [4,9]:

$$\mu_{\text{П}} = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{-1/3}, \quad (5)$$

$$\mu_{\text{д}} = \mu_{\text{V}} \left(1 - \frac{\pi R^2}{d} \sqrt{N_{\text{S}}} \right), \quad (6)$$

де N_{S} – щільність дислокацій, R – радіус просторового заряду, створеного дислокацією.

IV. Дзеркальне розсіювання носіїв заряду. Монокристалічні плівки

Звичайно припускається, що електрон провідності досягаючи поверхні кристалу, зазнає хаотичного розсіювання при відбиванні із втратою дрейфового імпульсу. Такий підхід пов'язаний із тим, що поверхню, як правило, розглядають як область, яка містить значні недосконалості і забруднення [30]. Тим не менше, існуючі методи одержання досконалої поверхні до певної міри піддають сумніву такі судження [2]. Це, зокрема, стосується епітаксійних тонкопліткових структур, у яких атоми на поверхні розміщені так же само, як і у паралельних кристалографічних площинах об'ємного кристалу. У такому випадку слід очікувати когерентного відбивання падаючої хвилі Блоха, тобто дзеркального відбивання. Ці припущення підтверджуються експериментально для епітаксійних плівок PbSe на основі дослідження впливу концентрації надлишкових носіїв на μ [21]. Додаткове підтвердження цього було отримано із температурної залежності рухливості [4]. Так, зокрема, екстраполяція рухливості до 0 К дає значення $\mu \approx 5000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а середня довжина вільного пробігу при концентрації дірок $n \approx 1,23 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ складає $\lambda \approx 0,1 \text{ мкм}$, що співпадає із товщиною плівок. За умови, якщо б поверхнєве розсіювання відігравало б важливу роль, тоді середня довжина вільного пробігу починала б виявлятися вже при товщині $\sim d/2$, а рухливість знизилася до $2500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Доказом дзеркального механізму розсіювання в епітаксійних плівках PbSe є також експериментально спостережуване зростання величини рухливості носіїв струму для області малих товщин ($d < 1 \text{ мкм}$) (рис. 2).

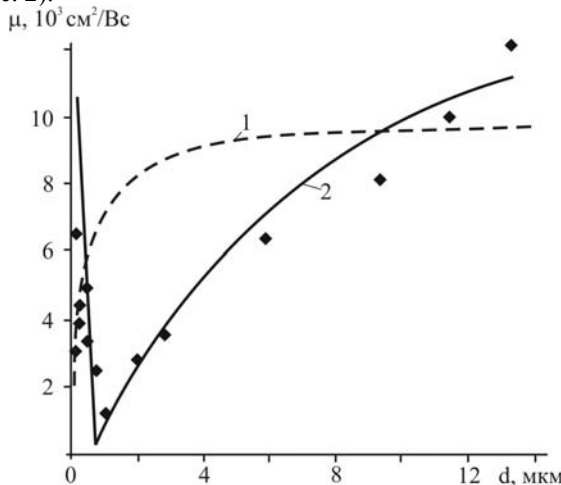


Рис. 2. Залежність холлівської рухливості носіїв (μ) від товщини (d) для монокристалічних плівок n -PbSe: 1 – розрахунок для дифузного розсіювання на поверхні; 2 – розрахунок за моделлю Петріца; • – експеримент [21].

V. Дифузне розсіювання носіїв заряду. Залишкова рухливість. Мозаїчні плівки

Якщо дзеркальне розсіювання зводиться тільки до зміни знаку нормальної до поверхні компоненти швидкості носіїв заряду, то у випадку повністю дифузного розсіювання змінюється і тангенціальна компонента швидкості [30]. При цьому сама швидкість набуває будь-якого напрямку у межах півкулі, описаної на поверхні напівпровідника. Стає зрозумілим, що за умови відсутності захоплення носіїв заряду на поверхні, повністю дифузне розсіювання описує максимально можливий вплив поверхні на їх рухливість. У ширшому наближенні поверхнєва рухливість для повністю дифузного розсіювання описується співвідношенням (4).

У мозаїчних плівках (рис.3) слід враховувати розсіювання носіїв як на міжфазних, так і на міжзеренних межах, а також різних структурних дефектах. Всі відзначені фактори, по відношенню до масивних монокристалів (μ_v), визначають так звану залишкову провідність (μ_3).



Рис. 3. Мікроструктура плівок PbSe на сколах (100) KCl [2].

На рис 4 представлено розділені поверхнєва і залишкова рухливості для мозаїчних плівок PbTe від товщини [4]. Зауважимо, що для $d < 0,1 \text{ мкм}$ розрахована поверхнєва рухливість μ_n добре співпадає із експериментом (рис. 4 – крива 1). За умови реалізації розсіювання носіїв заряду на міжзеренних межах при товщині плівок більших за $0,1 \text{ мкм}$ (рис. 4 – крива 2) розраховано залежність середніх лінійних розмірів зерен D у плівках від товщини d (рис. 5). Встановлено, що їх значення зростають із товщиною плівок за законом $D = 3,8 \cdot 10^{-5} d^{1/3}$, що знаходиться у погодженні з експериментом.

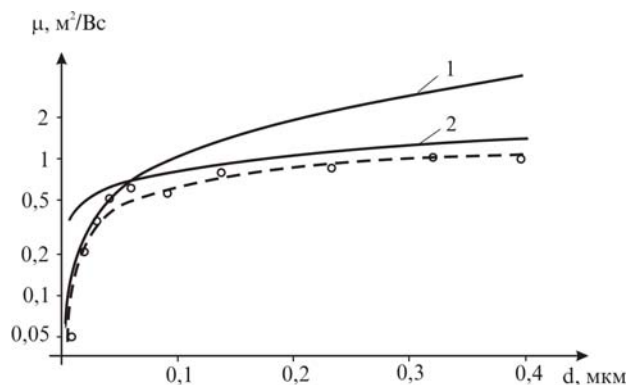


Рис. 4. Залежність рухливості носіїв струму (μ) плівок PbTe від товщини (d): \circ – експеримент; 1, 2 – розраховані значення поверхневої ($\mu_{\text{п}} - 1$) і міжзеренної ($\mu_3 - 2$) рухливостей [15].

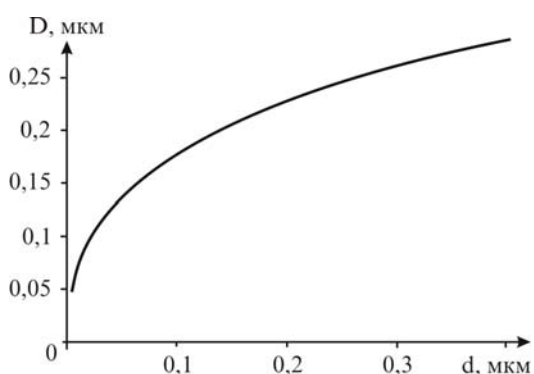


Рис. 5. Залежність лінійних розмірів кристалітів (D) плівок PbTe від їх товщини (d) [15].

Беручи до уваги, що $\mu_v \sim T^{-5/2}$ (домінує розсіювання на довгохвильових акустичних фонах із врахуванням температурної залежності ефективної маси [28]) для мозаїчних плівок PbTe згідно (3) отримаємо постійне значення μ_3 (рис. 6). Вважаючи, що основну роль у розсіюванні носіїв струму для мозаїчних плівок відіграють міжзеренні межі, підставивши у вираз (5) знайдене значення $\mu_3 \approx \mu_3$ (рис. 6) і концентрацію носіїв n , отримаємо, що розмір зерен D складає $\sim 250 \text{ \AA}$. Ця величина узгоджується із середніми відстанями між пустотами у плівці (рис. 3).

З метою детального аналізу механізмів розсіювання у мозаїчних плівках у роботах [7,12] досліджено залежність холлівської рухливості носіїв заряду плівок халькогенідів свинцю від товщини для різних температур (рис. 7 – рис. 9).

Видно, що для всіх досліджуваних температур 77-300 K із зменшенням товщини плівок їх рухливість зменшується. При цьому особливо значна зміна величини рухливості характерна для області низьких температур 77-145 K. При товщинах плівок більших за 6 мкм характерна тенденція до насичення. Так само як і для масивних зразків [8], підвищення температури призводить до зменшення абсолютного значення рухливості (рис. 7, а).

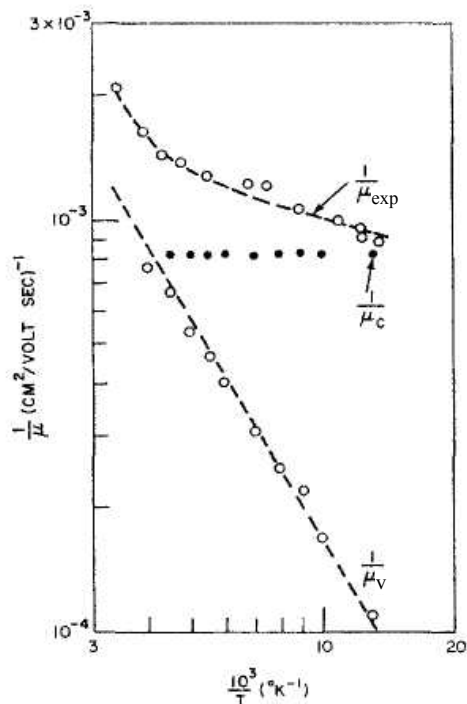


Рис. 6. Температурна залежність оберненої рухливості для плівок PbSe [4].

Зауважимо, що суттєвий вплив поверхневого розсіювання на значення рухливості носіїв заряду характерне для товщин менших за 1 мкм, що зумовлює їх значне зменшення (рис. 7, б). При цьому підвищення температури призводить до зсуву цієї межі на бік менших товщин.

Залишкову рухливість розраховано зі співвідношення (3) за відомими значеннями μ_{exp} , $\mu_{\text{п}}$, μ_v зображено на рис. 7, в. Видно, що із збільшенням товщини плівки у зазначеному інтервалі, вона зростає на три порядки величини. Її зростання особливо помітне в області товщин більших за 1 мкм при низьких температурах.

З метою визначення домінуючого механізму розсіювання носіїв заряду для товщин плівки більших за 1 мкм проаналізовано температурну залежність залишкової рухливості $\mu_3(T)$ (рис. 8). Відомо [7], що температурну залежність рухливості для плівок товщиною d можна представити у вигляді

$$\mu_3 = \mu_0(d) \cdot T^{-n(d)}, \quad (7)$$

де $\mu_0(d)$ – стала величина, яка визначається параметрами матеріалу і залежить від товщини плівок; $n(d)$ – показник, який визначається переважанням конкретного механізму розсіювання у плівках для заданої товщини. Для достатньо досконалих плівок (монокристалів) хвалькогенідів свинцю $n \approx 2,5$. При поверхневому розсіюванні $n \approx 0,5$. Із розсіюванням на дефектах росту пов'язують значення параметра $n = 0,8$, а із розсіюванням на дислокаціях – $1,5 \leq n < 2,0$ [9].

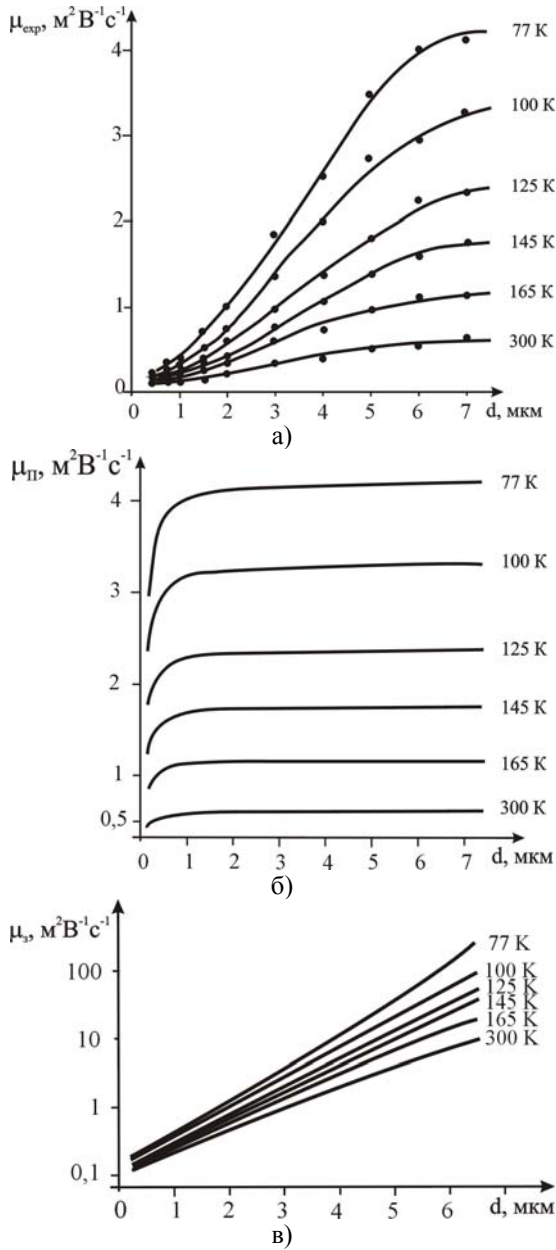


Рис. 7. Залежність ефективної $\mu_{\text{эфр}}$ (а), поверхневої $\mu_{\text{п}}$ (б) та залишкової $\mu_{\text{з}}$ (в) рухливості плівок n-PbS від товщини d для різних температур [12].

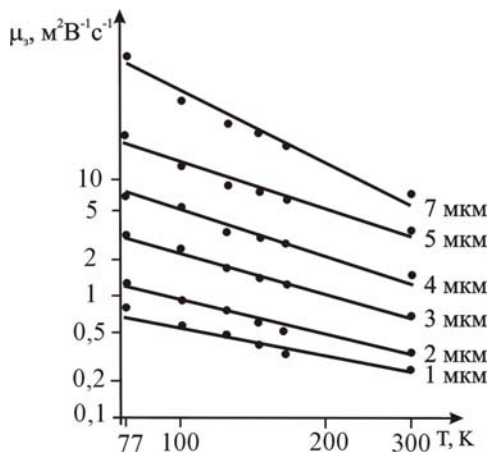


Рис. 8. Залежність залишкової рухливості $\mu_{\text{з}}$ від температури T для плівок n-PbS різної товщини [12].

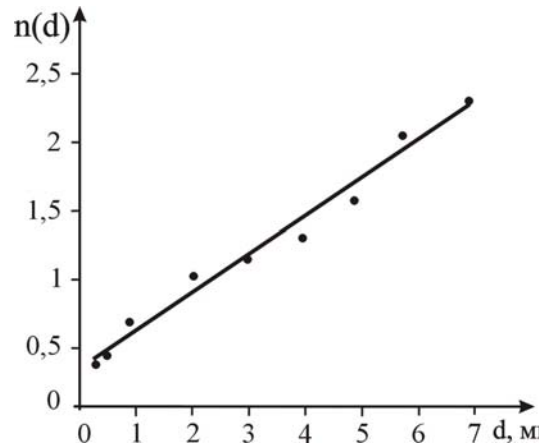


Рис. 9. Залежність показника n температурної залежності рухливості від товщини d (7) для плівок n-PbS [12].

Визначені показники n для плівок різної товщини наведено на рис. 9. Виявилось, що залежність $n(d)$ можна апроксимувати прямою лінією з аналітичним виразом

$$n(d) = 0,52 + 0,23d. \quad (8)$$

Таким чином, для товщин плівок менших за 1 мкм $n \approx 0,5$, що підтверджує домінування розсіювання носіїв заряду на поверхні. Для більших товщин ($1 \text{ мкм} \leq d \leq 7 \text{ мкм}$) показник n зростає в межах $0,7 < n < 2,1$.

VI. Полікристалічні плівки

6.1. Електротехнічна модель. Тонку полікристалічну плівку можна представити як систему кристалітів у вигляді паралелепіпедів висотою l і основою $l_1 \times l_1$ які мають міжзеренні межі товщиною h (рис. 10,а) [17,19,31]. Тоді лінійний розмір самого моноблочного зерна буде дорівнювати $d_1 = l_1 - 2h$, а його опір $R_0 = \rho_0 d_1^{-1}$, де ρ_0 – питомий опір кристалітів. Крім того, така електротехнічна комірка буде мати ще чотири опори $R_{g||}$ міжзеренних меж, що включені паралельно і два опори $R_{g\perp}$ послідовних до R_0 (рис. 10,б):

$$\begin{aligned} R_{g21} &= \frac{1}{2} R_{g||} = \rho_g \frac{l_1}{2lh}, \\ R_{g22} &= \frac{1}{2} R_{g||2} = \rho_g \frac{l_1}{2d_1 h}, \\ R_{g1} &= 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{2h}{dd_1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Тут ρ_g – питомий опір області міжзеренних меж.

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 10,в), загальний опір кристаліта з міжзеренними межами R_e буде визначатися співвідношенням:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_e} &= \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g21}} + \frac{1}{R_{g22}}, \\ R_e &= \frac{(R_0 + R_{g1})R_{g21}R_{g22}}{R_{g21} + R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g22} + (R_0 + R_{g1})R_{g21}}. \end{aligned} \quad (10)$$

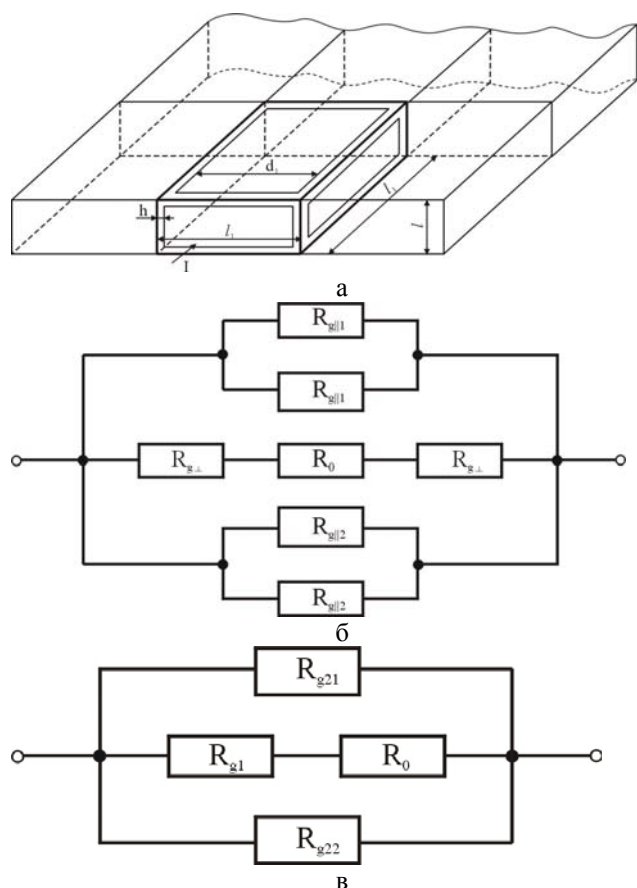


Рис. 10. Модель полікристалічної структури плівок (а), та її еквівалентні електротехнічні схеми (б,в) [17].

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки R_e , можна визначити її еквівалентний питомий опір:

$$\rho_e = R_e l \quad (11)$$

Беручи до уваги обґрунтоване твердження про те, що питомі опори кристалітів (ρ_0) і міжзеренних меж (ρ_g) у ряді процесів у плівках не змінюються, можна знайти залежність питомого опору плівок від лінійних розмірів кристалітів (l_1 , h). Це, зокрема, ефективно при аналізі зміни питомого опору плівок у процесі їх відпалу [3, 4]. На рис. 11 показані часові залежності питомого опору плівок PbTe, осаджених на слюду, при різних температурах підкладки $T_{п}$. Видно, що питомий опір при витримці з часом має тенденцію до зменшення. Цей факт вказує на те що в плівках відбуваються процеси, пов'язані із впорядкуванням структури, зокрема процесами післяконденсаційної рекристалізації. Представлені експериментальні результати для значень питомого опору плівок PbTe при різних $T_{п}$ від часу витримки у вакуумі (рис. 11) можна аналітично описати такою експоненціальною функцією [19]:

$$\rho = \rho_n + \rho_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (12)$$

Тут ρ_n , ρ_1 – питомі опори плівок які залежать від їх стану і є підгоночними параметрами; τ_1 , – сталі часу релаксації для відповідних змін питомого опору, що визначаються на основі апроксимації експериментальних кривих (рис. 11) аналітичним виразом (12).

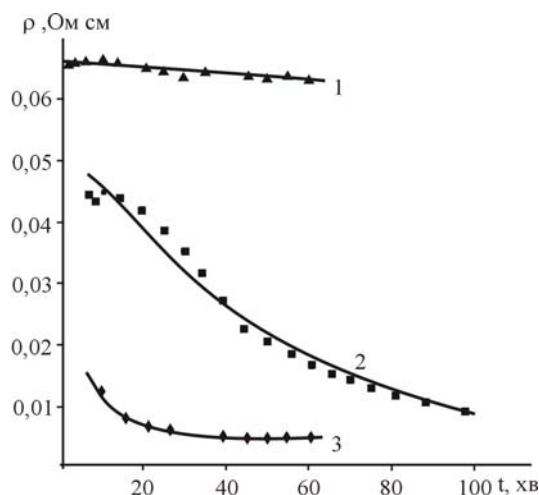


Рис. 11. Зміна питомого опору (ρ) полікристалічних плівок PbTe від часу відпалу (t). Температура підкладки $T_{п}$,К: 1 – 500; 2 – 560; 3 – 600. Точки – експеримент; суцільні лінії – розрахунок згідно (12) [19].

Апроксимація електротехнічною моделлю (рис. 10) залежності питомого опору полікристалічних плівок PbTe від часу їх витримки (рис. 11) вказує, що добре співпадання результатів експерименту і розрахунків має місце при наступному характері зміни лінійних розмірів кристалітів (рис. 12):

$$l(t) = l_0 e^{a_0 t} \quad (13)$$

Тут l_0 початковий розмір мозаїчних зерен у плівках, a_0 деяка стала величина, яка залежить від структурного стану плівки. Зауважимо, що результати апроксимації підтверджують також і той факт, що на питомий опір плівок суттєво не впливає зміна товщини міжзеренних меж (h): вона суттєво не змінюється при структурних процесах у даній плівці.

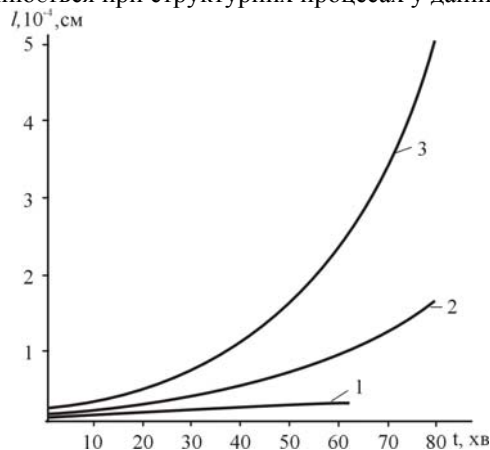


Рис. 12. Залежність розмірів мозаїчних зерен плівок PbTe від часу відпалу. Температура підкладки $T_{п}$,К: 1 – 500; 2 – 560; 3 – 600 [19].

На основі отриманих результатів можна стверджувати, що ізотермічна витримка цих плівок у вакуумі зумовлює зростання величини кристалітів для всіх досліджуваних зразків (рис. 12). При цьому рекристалізаційні процеси при низьких температурах осадження ($T_{п} = 500$ К) незначні (рис. 12 – крива 1):

величина зерен з часом витримки суттєво не змінюється. Із покращенням структурної досконалості плівок і підвищенням температури відпалу інтенсивність рекристалізаційних процесів значно зростає: величина зерен збільшується (рис. 12 – криві 2,3). Так, зокрема, для плівок осаджених і відпалених при температурі $T_{II} = 600 \text{ K}$ величина блоків мозаїки зростає більш, ніж на порядок (рис. 12 – крива 3).

6.2. Механізми перенесення носіїв заряду. Полікристалічний зразок являє собою сукупність невеликих кристалів, які розділені міжзеренними межами (рис. 13, а). Якщо структура кристалітів упорядкована, то міжзеренні межі є розупорядкованими. Згідно моделі запропонованої у роботах [18,32], електронні властивості полікристалу визначаються захопленням носіїв обірваними зв'язками атомів, які локалізовані на міжзеренних межах, а струм через них проходить за рахунок термоелектронної емісії.

За умови, що всі кристаліти мають однакові лінійні розміри D , [см], концентрація домішок N [см⁻³] тільки одного типу, а ширина міжзеренних меж h [см] із концентрацією ловушок Q_1 [см⁻²] і те, що всі вільні носії заряду поблизу межі $D/2 - 1$ захоплюється лопушками утворюється збіднена область із характерним розподілом електричного заряду Q (рис. 13, в) і відповідними енергетичними рівнями E_i у забороненій зоні для матеріалу р-типу (рис.13, г) [32].

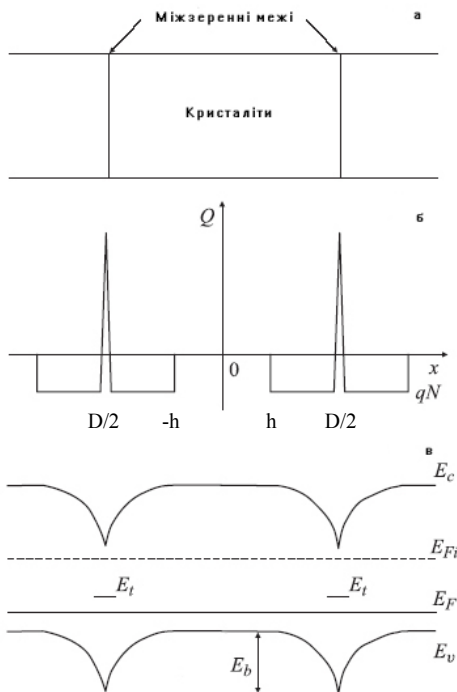


Рис. 13. Модель міжзеренної межі в полікристалах р-типу провідності: а – структура полікристала; б – розподіл заряду Q в зерні і на межі; в – зонна діаграма, E_c – край зони провідності, E_v – край валентної зони, E_t – рівень ловушок, E_{Fi} – рівень Фермі у власному напівпровіднику, E_b – висота енергетичного бар'єру [32].

Для випадку $DN < Q_1$, що відповідає умові, коли кристаліти повністю збіднені на носії, а ловушки тільки частково заповненні висота потенціального бар'єру V_b лінійно збільшується із ростом концентрації N у погодженні з виразом [18,32]:

$$V_b = \frac{eD^2N}{8\epsilon}, \quad (14)$$

Рівень Фермі E_F у цьому випадку визначається співвідношенням

$$E_F = E_c - kT \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Q_c}{DN} - 1 \right) \right]. \quad (15)$$

При $DN > Q_1$ тільки частина кристалітів збіднена, а величина потенціального бар'єру чисельно рівна

$$V_b = \frac{eQ_1^2}{8\epsilon N}. \quad (16)$$

Тут ϵ – діелектрична стала.

Сумарний струм через полікристал визначається як провідністю кристалітів, так і механізмом переходу носіїв з одного кристаліта в інший, тобто провідністю межзеренних меж. Як правило, провідність кристалів істотно перевищує провідність меж, тому, вивчаючи транспортні властивості полікристалів, в першу чергу слід розглядати провідності межзеренних областей.

Розглядають два найважливіших процеси, що визначають струм через межі: тунельні процеси і електронна емісія. Тунельні струми істотні у разі дуже вузьких бар'єрів, наприклад, в сильно легованих полікристалах. У помірно легованих полікристалах тунельні струми малі в порівнянні із струмами електронної емісії і ними можна знехтувати.

Густина струму електронної емісії при прикладенні до бар'єру напруги U рівна [18]:

$$j = \frac{e^2 n}{\sqrt{2\pi m^* kT}} U e^{-\frac{eV_b}{kT}} \quad (17)$$

Із формули (4) провідність полікристалу буде визначатися як.

$$\sigma = \frac{De^2 n}{\sqrt{2\pi m^* kT}} e^{-\frac{eV_b}{kT}}, \quad (18)$$

Враховуючи, що

$$\sigma = e\mu p, \quad (19)$$

ефективне значення рухливості при цьому буде

$$\mu = \frac{De}{\sqrt{2\pi m^* kT}} e^{-\frac{E_b}{kT}}. \quad (20)$$

За умови, що $eV_b = E_b$, V_b – потенціал бар'єру маємо [3]:

$$\sigma \sim \exp \left[- \left(E_g / 2 - E_F \right) / kT \right] \text{ і дè } ND < Q_1 \quad (21)$$

$$\sigma \sim T^{-1/2} \exp \left[- \left(E_g / kT \right) \right] \text{ і дè } ND > Q_1 \quad (22)$$

Тут n – концентрація дірок, m^* – ефективна маса.

Теоретичні підходи перевірені на полікристалічних плівках, одержаних осадженням пари на скляні підкладки згідно [18,32]. Зменшуючи товщину плівки до 0,05 мкм і знижуючи температуру підкладки до температури рідкого азоту можна одержати плівки з розміром зерен $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ см.

На рис. 14 наведено експериментальні результати для полікристалічних плівок р-PbTe з різним розміром кристалітів. Розраховані значення енергій активації виявилися рівними 0,06 і 0,1 еВ. При цьому вона зростає із зменшенням розмірів кристалітів від 10^{-6} см до $2 \cdot 10^{-7}$ см. Отримані значення енергії активації приводять до наступних висновків. По-перше, їх не можна пов'язати із захопленням дірок – основних носіїв у плівках – при зменшенні температури акцепторними рівнями ($E_v+0.06$) еВ та ($E_v+0.1$) еВ, так як для розглядуваного інтервалу температур всі акцепторні рівні іонізовані [28] і тому не можуть давати будь якого внеску у зміну концентрації носіїв. Таким чином, можна стверджувати, що визначені енергії активації пов'язані із потенціальними бар'єрами на межах зерен, які і призводять до зменшення рухливості дірок при зменшенні температури (рис. 14). Зауважимо, що експериментальні результати добре співпадають із розрахунками, проведеними за виразом [20], що вказує на правомірність вибору фізичної моделі для полікристалічного матеріалу.

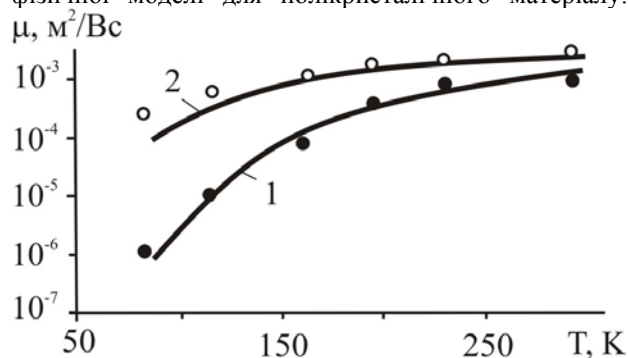


Рис. 14. Залежність рухливості носіїв струму від температури для полікристалічних плівок р-PbTe із різними значеннями величини кристалітів, $D \cdot 10^{-6}$ см: (1) – 1,0; (2) – 0,2. Точки – експеримент, суцільна лінія розрахунок згідно (20)) [18].

Зменшення рухливості носіїв, за рахунок розсіювання на бар'єрах, є причиною зменшення провідності із пониженням температури. Збільшення енергії активації – міжзеренних потенціальних бар'єрів – із зменшенням розмірів кристалітів може бути пояснено реалізацією умови $DN > Q_1$, для якої V_b згідно (16) зростає зі збільшенням поверхневої густини пасток Q_1 . Дійсно, зменшення розмірів кристалітів у нашому випадку веде до зростання площі поверхні їх міжзеренних меж, що, безумовно, приводить і до зростання концентрації Q_1 , а отже і величина бар'єру, що і підтверджується експериментом.

VII. Модель Петріца і електричні властивості приповерхневих шарів

Модель Петріца визначає поверхневі провідність σ_s , коефіцієнт Холла R_s і товщину приповерхневого шару d_s плівки, розглядаючи область поверхневого заряду і об'єм як відокремлені фізичні області, які

з'єднані паралельно тільки біля контактів (рис. 15) [33]. Об'ємним параметрам приписано індекс b.

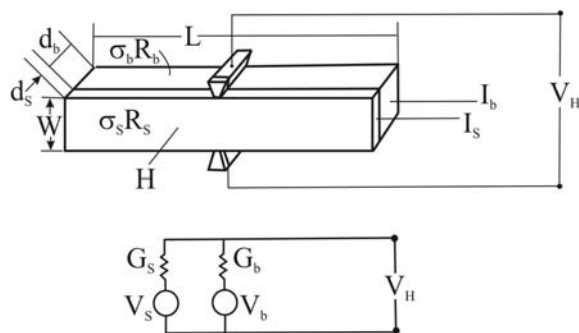


Рис. 15. Двошарова модель Петріца та її електричний аналог [33].

При цьому мається на увазі, що $d = d_s + d_b$. Зв'язок між поверхневими (s) і об'ємними (b) параметрами плівки, а також вимірними значеннями на експерименті (σ , R_H , μ_H , d), як видно із електричної схеми (рис. 15), визначається співвідношеннями

$$R_H = \frac{V_H d}{I_H} = \frac{(\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b) d}{(\sigma_s d_s + \sigma_b d_b)^2},$$

$$\sigma = \frac{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}{d}, \quad (21)$$

$$\mu_H = \sigma R_H = \frac{\sigma_s^2 d_s R_s + \sigma_b^2 d_b R_b}{\sigma_s d_s + \sigma_b d_b}.$$

Значення поверхневих (σ_s , R_s , d_s) і об'ємних (σ_b , R_b , d_b) величин підбираються таким чином, щоб одержати найкраще співпадання розрахованих значень (σ , R_H , μ_H) із експериментом. За допомогою рівнянь (21) можна визначити надлишок поверхневих зарядів

$$\Delta Q = \frac{d_s}{e R_s}. \quad (22)$$

Модель Петріца досить наближено визначає параметри поверхневого шару, який у нашому випадку формується за рахунок міжфазних меж.

Результати залежностей експериментальних, а також розрахованих за моделлю Петріца, питомої електропровідності (σ), сталої Холла (R_H) і холлівської рухливості (μ_H) від товщини (d) для плівок n - і p - типу $Pb_{0.91}Sn_{0.09}Se$ подані на рис. 16 [14]. У таблиці наведено також значення використаних при розрахунках параметрів поверхневого шару (s) і об'єму (b) плівок. Як видно із рис. 16, має місце добре співпадання холлівської рухливості μ_H із розрахунками за моделлю Петріца. Добре узгодження із експериментальними розрахунками дає і дифузний механізм розсіювання носіїв (рис. 16), який підтверджується незначною величиною відношення поверхневої до об'ємної рухливостей

$$\frac{\mu_s}{\mu_b} = \frac{\sigma_s R_s}{\sigma_b R_b} \text{ (таблиця).}$$

Таблиця
Значення параметрів поверхневого шару (s) і об'єму (b) плівок n- і p-Pb_{0,91}Sn_{0,09}Se, використаних при розрахунках моделі Петріца і дифузного розсіювання [14]

Електричні параметри	n - тип	p - тип
$\sigma_s, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	700	2500
$R_s, \text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	1,5	1,5
$d_s, \text{мкм}$	0,12	0,1
$\sigma_b, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	3000	300
$R_b, \text{см}^3\text{Кл}^{-1}$	13	75
$\Delta Q, \text{см}^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{14}$	$0,4 \cdot 10^{14}$
$l_n, \text{мкм}$	0,68	0,18
$\mu, \text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$	$4,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
$n, \text{см}^{-3}$	10^{18}	10^{18}

Густина поверхневих зарядів за оцінкою згідно (22) складає $\Delta Q = (0,4-0,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (таблиця).

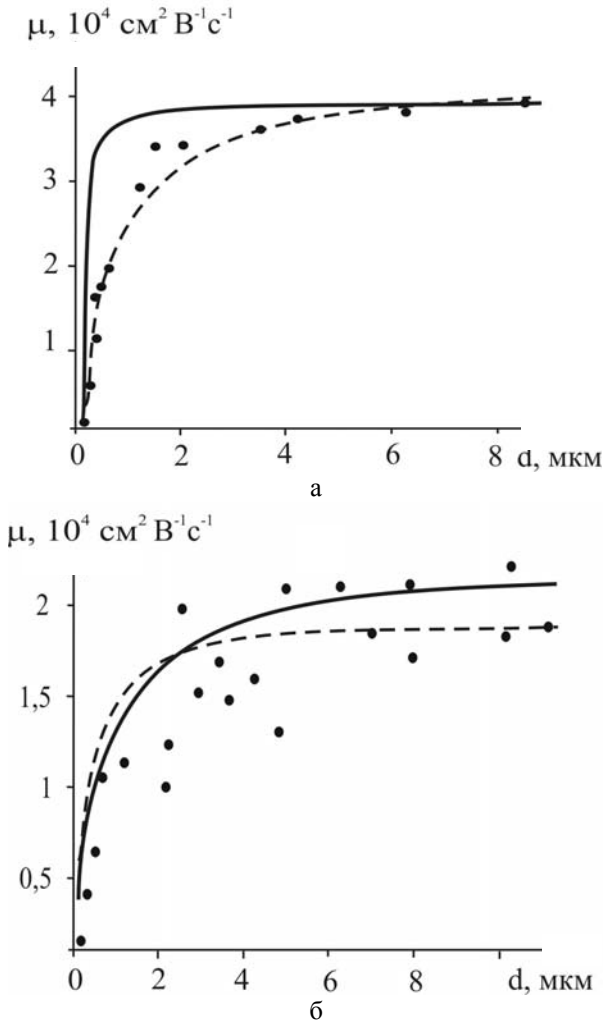


Рис. 16. Залежність холлівської рухливості (μ_H) плівок n – Pb_{0,91}Sn_{0,09}Se (а), p – Pb_{0,91}Sn_{0,09}Se (б) від товщини: • – експеримент; — – розрахунок за моделлю Петріца; - - - – розрахунок для дифузного розсіювання [14].

VIII. Розсіювання на дислокаціях невідповідності. Гетероструктури.

У епітаксійних гетероструктурах одним із важливих механізмів є розсіювання носіїв заряду на дислокаціях невідповідності (ДН). Як відомо [25], дислокації невідповідності утворюються на міжфазній межі “плівка-плівка” чи “плівка-підкладка” за рахунок різних значень параметра ґраток. Експериментальне підтвердження дислокацій невідповідності, які виникають на гетеромежі двошарової структури PbTe/PbSe показано на рис. 17а,б.

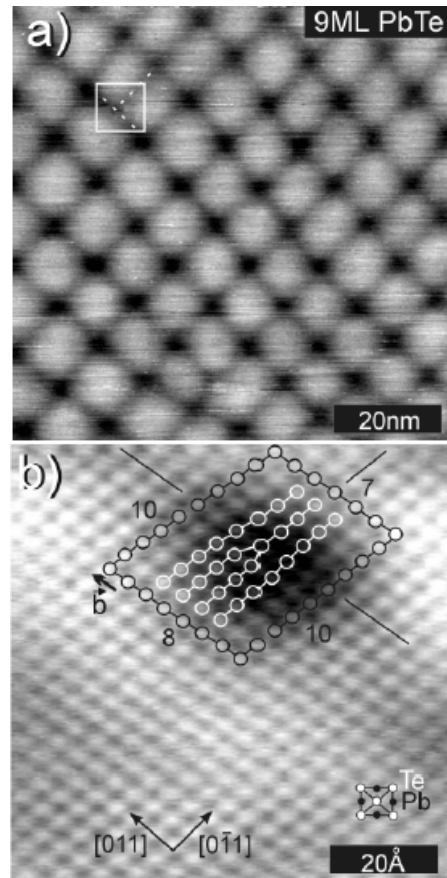


Рис. 17. Дислокації невідповідності, отримані за допомогою скануючого тунельного мікроскопа для гетероструктури PbTe/PbSe з орієнтацією кристалографічних площин у напрямку (100): а – дислокації невідповідності на гетеромежі плівок; б – опис дислокації невідповідності за допомогою вектора Бюргерса рівного $\vec{b} = a/2 < 011 >$, дислокації сформовані в напрямку $< 0\bar{1}1 >$ [25].

Межі у двофазних епітаксійних структурах можна розглядати як заряджені включення – деякі мікрообласті електростатичного поля, які призводять до зменшення рухливості носіїв заряду. Так, зосереджена дислокація у кристалі n-типу є не що інше як лінійний негативний заряд, навколо якого скупчений позитивний і вже від’ємний заряд. Носій заряду – електрон, який рухається у електростатичному полі дислокації зазнає

розсіювання [34]. Якщо носії заряду рухаються паралельно до дислокацій, то вони будуть захоплюватися акцепторними рівнями і провідність цих носіїв здійснюється через об'єм дислокацій. У випадку руху носіїв перпендикулярно до лінійних дефектів, вони будуть розсіюватись циліндрами просторового заряду. Тому необхідно врахувати їхній вплив на транспорт носіїв. За умови, що дислокації невідповідності формують двовимірну сітку циліндрів (рис. 18, а,б) а також, що провідність носіїв заряду вздовж ліній дислокацій рівна провідності, яка перпендикулярна до циліндра просторового заряду і присутній випадковий розподіл дислокацій невідповідності, рухливість носіїв буде визначатись густиною дислокацій, відношенням концентрації носіїв в об'ємі структури до концентрації всередині циліндра просторового заряду [34]. За умови, що кількісну характеристику густини дислокацій описує величина

$$\gamma = l_t / l_0,$$

то відношення площі поверхні дислокацій до площі поверхні гетерограниці буде визначатися

$$\varepsilon = (1 + \gamma)^{-2} \text{ (рис. 18).}$$

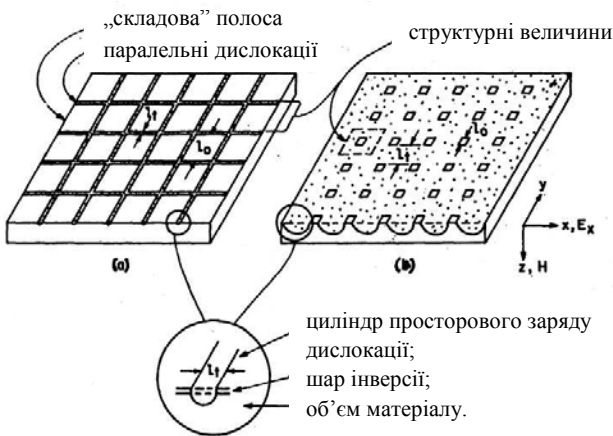


Рис. 18. Геометрична модель дислокацій невідповідності: а – для малої площі зарядженого просторового циліндра дислокацій; б – площа дислокацій є великою. l_t – ширина області просторового заряду дислокацій, l_0 – міждислокаційна відстань [34].

Якщо n_t , μ_t , і σ_t – значення в об'ємі дислокаційних циліндрів; n_0 , μ_0 , і σ_0 – в об'ємі півки; \bar{n} , $\bar{\mu}$, $\bar{\sigma}$ – середні значення по цілому зразку, тоді відносна рухливість, що визначає вплив дислокацій буде

$$\beta \equiv \mu_t / \mu_0,$$

де μ – рухливість носіїв, n – концентрація носіїв, σ – питома електропровідність відповідно.

Якщо $\gamma \ll 1$ відносна рухливість при малих значеннях γ визначиться як

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} = \left[\frac{1}{\beta(n_t/n_0) + \gamma} + \frac{\gamma}{1 + \gamma} \right] \left[\frac{(1 + \gamma)^2 \beta}{(n_0/n_t) + \gamma(2 + \gamma)} \right]. \text{ (23)}$$

Для великої густини дислокацій невідповідності ($\gamma > 1$) буде:

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu_0} = \beta \left\{ 1 - \varepsilon \left[\frac{\beta - (n_0/n_t)}{\beta + (\beta + (n_0/n_t))} \right] \right\}^{-1} \left[1 - \varepsilon \left(1 - \frac{n_0}{n_t} \right) \right]^{-1}. \text{ (24)}$$

Аналіз співвідношень (23) і (24), а також їх просторових діаграм (рис. 19) однозначно вказують на зменшення величини рухливості носіїв заряду із збільшенням густини дислокацій: $\bar{\mu}/\mu_0$ спадає із зростанням γ . Останнє обумовлено збільшенням внеску розсіювання на дислокаціях невідповідності. При $\gamma = 0$ рухливість в об'ємі півки і на гетероємі співпадають ($\bar{\mu}/\mu_0 = 1$, рис. 19), що відповідає відсутності дислокацій невідповідності. Зауважимо, що це можливо тільки при ідеальному співпадінні значень параметрів ґраток гетероепітаксійних структур. Рухливість носіїв із зростанням концентрації вільних носіїв (n_0/n_t – зростає) зменшується (рис. 19), що є характерним для напівпровідників взагалі [28]. У нашому випадку за

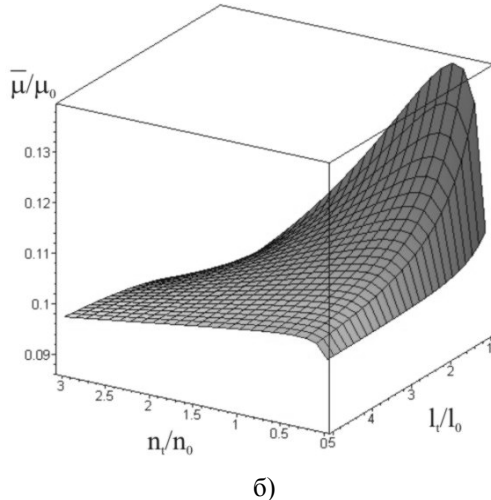
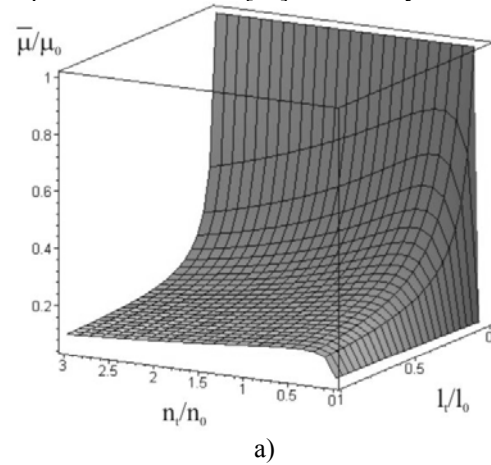


Рис. 19. Залежність відносної рухливості $\bar{\mu}/\mu_0$ півки гетероструктури PbTe/PbSe від значень відносних концентрацій n_0/n_t та густини дислокацій γ : а – мала густина ($0 < \gamma < 1$), б – велика густина дислокацій ($1 < \gamma < 5$) [25].

рахунок обмеженої провідності непровідної дислокаційної області, вільні носії переважно будуть знаходитись в об'ємі гетероструктури. Це і обумовлює зростання розсіювання носіїв між собою

і, відповідно, зменшення спостережуваної рухливості.

Встановлені вище загальні закономірності мають деякі відхилення для області малих ($n_0/n_i < 0,5$) і великих ($n_0/n_i > 2$) значеннях відносної концентрації вільних носіїв (рис. 19). У першому випадку $\bar{\mu}/\mu_0$ при подальшому зменшенні концентрації вільних носіїв в об'ємі (n_0) починає спадати (рис. 19, а). Це обумовлено переважання провідності на заряджених дислокаційних циліндрах, по відношенню до об'ємної, що є причиною зменшення величини рухливості і більш ефективного впливу дислокацій невідповідності на механізми розсіювання. При великих ж концентраціях носіїв їх рухливість стає не чутливою до густини дислокацій і тому рухливість має тенденцію до насичення (рис. 19, б) внаслідок переважання об'ємної провідності.

Висновки

1. Запропонована модель тонкоплівкової структури із міжзернними і міжзеренними межами.

2. Проаналізовано особливості явищ переносу за умови реалізації дзеркального і дифузного розсіювання носіїв заряду поверхнями плівок.

3. Розраховано внесок розсіювання носіїв заряду на міжзерених межах у мозаїчних і полікристалічних плівках у залишкову рухливість. Запропонована електротехнічна модель полікристалічних плівок.

4. У рамках двошарової моделі Петріца визначено роль поверхні у формуванні електричних властивостей тонких плівок.

5. Розглянуто вплив дислокацій невідповідності у епітаксійних гетероструктурах на розсіювання носіїв заряду та їх рухливість.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0106U00220 та 0106U00221), а також ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006769)

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] H. Holloway. Thin Films IV-VI semiconductor photodiodes // *Physics thin films. New York*. **11**, pp. 105-203 (1980).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Фізика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152 с (1988).
- [3] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films. // *J. Luminescence*, **7**, pp. 524-541 (1973).
- [4] *Поверхностные свойства твердых тел*. Под. ред. М. Грина. Мир. М. 432 с. (1972).
- [5] J.D. Jensen, R.B. Schoolar. Surface charge transport in PbS_xSe_{1-x} and $Pb_{1-y}Sn_ySe$ epitaxial films // *J. Vac. Sci. Technol.* **13**(4), pp. 920-925 (1976).
- [6] Ю.А. Бойков, В.А. Кутасов Влияние приграничных слоев на свойства тонких пленок теллурида свинца. // *Фізика твердого тела*. **25**(10), сс2984-2987 (1983).
- [7] P.R. Vaya, J. Majht, B.S.V. Gopalam, C. Dattatrepan. Thickness Dependence of Hall Mobility of HWE Grown PbTe Films // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **87**(341), pp 341-350 (1985).
- [8] Ю.А. Браташевський, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, З.А. Самойленко Размерные эффекты в поликристаллических пленках PbTe // *Фізика твердого тела*, **27**(3), сс. 723-729 (1985).
- [9] О.А. Александрова, Р.Ц. Бондоков, Н.В. Саунин, Ю.М. Таиров. Подвижность носителей заряда в двухслойных структурах PbTe/PbS // *Фізика и техника полупроводников*, **32**(9), сс. 1064-1068 (1998).
- [10] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева, Т.Л. Черная, И.В. Пуляева Направленные неоднородности концентрации носителей заряда в эпитаксиальных пленках сульфида свинца // *Неорганические материалы* **29**(11) сс. 1470-1472 (1993).
- [11] В.В. Бондаренко, В.В. Забудський, Ф.Ф. Сизов Электрон-фононное взаимодействие и подвижность электронов в квантово-размерных структурах II типа PbTe/PbS // *Фізика и техника полупроводников*. **32**(6), сс. 739-742, (1992).
- [12] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, І.В. Калитчук, В.М. Кланічка. Рухливість носіїв заряду і механізми їх розсіювання в плівках сульфіді свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **5**(2), сс. 302-306 (2004).
- [13] Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза. Особливості розсіювання носіїв заряду в епітаксійних структурах на основі халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **5**(3), сс. 401-403 (2004).
- [14] Д.М. Фреїк, О.Л. Соколов, Г.Д. Матеїк, Б.С. Дзундза, В.Ф. Пасічняк. Електричні властивості епітаксійних плівок PbSnSe у моделях Петріца і дифузного розсіювання // *Фізика і хімія твердого тіла*. **6**(1), сс. 354-357 (2005).
- [15] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк. Вплив поверхні і міжзеренних меж на рухливість носіїв у тонких плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. **6**(2), сс. 251-253 (2005).

- [16] Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічняк, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза. Розсіяння носіїв заряду в епітаксійних плівках PbTe // *Український фізичний журнал*. 50(11), сс. 1250-1252 (2005).
- [17] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Я.П. Салій. Моделі процесів відпалу полікристалічних плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. 7(1), сс. 45-49 (2006).
- [18] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Г.Д.Матеїк, Ю.В. Кланічка. Перенесення носіїв струму у дрібнодисперсних плівках кадмій і плюмбум телурідів // *Фізика і хімія твердого тіла*. 7(2), сс. 245-247 (2006).
- [19] Б.С. Дзундза, Г.Д. Матеїк, Ю.В. Кланічка. Післяконденсаційні процеси рекристалізації мозаїчних плівок PbTe на слюді // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 7(3), сс. 457-460 (2006).
- [20] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза. Вплив поверхні і міжкристалічних меж на електричні властивості тонких плівок телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. 7(4), сс. 673-676 (2006).
- [21] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза. Вплив структурної завершеності плівок селеніду свинцю на механізми розсіювання носіїв струму // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(1), сс. 71-74 (2007).
- [22] Д. М. Фреик, Б. С. Дзундза, В. Ф. Пасичняк Электронные свойства межзеренных границ и рассеяние носителей заряда в тонких слоях теллурида свинца // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. (1), сс. 20-24 (2007).
- [23] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза. Механізми відпалу полікристалічних плівок $A^{IV}B^{VI}$ // *Харьковская нанотехнологическая асамблея-2007. Тонкие пленки*. (2), сс. 143-147. (2007).
- [24] Б.С. Дзундза Особливості розсіювання носіїв струму в епітаксійних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(2), сс. 287-290, (2007).
- [25] Д. М. Фреїк, О. Л. Соколов, Ю. В. Кланічка Вплив дислокацій невідповідності на рухливість носіїв заряду в двошарових епітаксійних структурах на основі сполук $A^{IV}B^{VI}$ // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*. В.3. сс. 65-71. (2007).
- [26] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, Г.Є. Малашкевич, Г.Д. Матеїк Особливості розсіювання носіїв струму в полікристалічних плівках телуриду свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(3), сс. 509-512 (2007).
- [27] Д.М. Фреїк, Б.С. Дзундза, В.М. Чобанюк Профілі електричних параметрів у тонких плівках халькогенідів свинцю // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(4), сс. 727-732 (2007).
- [28] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. Наука, М. 384 с. (1968).
- [29] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.І. Ільків, О.М. Возняк Метод часу релаксації і варіаційний підхід у аналізі явищ переносу в напівпровідникових кристалах $A^{IV}B^{VI}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*. 8(3), сс. 451-456 (2007).
- [30] А.В. Ржанов Электронные процессы на поверхности полупроводников. Наука. М. 490 с. (1971).
- [31] Я.П. Салій, І.М. Фреїк. Електротехнічна модель тонких полікристалічних плівок PbTe // *Фізика і хімія твердого тіла*, 5(1), сс. 94-95 (2004).
- [32] С.А. Колосов, Ю.В. Клевков, А.Ф. Плотников. Электрические свойства мелкозернистых поликристаллов CdTe // *Физика и техника плупроводников*. 38(4), сс. 473-478, (2004).
- [33] R.L. Petritz. Theory of an Experiment for Measuring the Mobility and Density of Carriers in the Space-Charge Region of a Semiconductor Surface // *Phis. Rev.* 110(6), P. 1254-1262 (1958).
- [34] G.F. Neumark. Theory of the Influence of Misfit Dislocations on Interfacial Mobility and Hall Effect // *Phys. Rev. (b)*.1(6), pp. 2613-2622 (1970).

D.M. Freik

Features of Transport Phenomena in Lead Chalkogenide Thin Semiconductor Films (review)

*Physical-Chemical Institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua*

There are the review of science papers, devoted research of classic size effect in lead chalkogenide thin films with a different structural completeness. The influence of inter-phase and inter-grain boundaries, and dislocations of disparity and on the transport phenomena and current carriers mobility within the framework of characteristic lengths, and diffuse scattering, and Petrits model are considered.