

К. ф.-м. н. Г. А. ГАСАНОВ, М. И. МУРГУЗОВ

Азербайджан, г. Баку, Государственный педагогический университет
E-mail: fredkasimi@mail.ruДата поступления в редакцию
12.06 2008 г.Оппонент К. ф.-м. н. З. Ф. ЦИБРИЙ
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ
ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Sm}_2\text{S}_3)_x$ *Исследованы твердые растворы на основе сульфида свинца, относящиеся к классу узкощелевых полупроводников. Обнаружены аномалии в зависимости подвижности носителей заряда от концентрации примеси.*

В оптоэлектронике (особенно в инфракрасной области) широко используются халькогениды свинца и твердые растворы на их основе [1]. При разработке новых материалов на основе соединений PbX (X — S, Se, Te) были исследованы электрофизические свойства [2—6] ряда твердых растворов в области малых концентраций примеси (с молярной долей 0,01—0,2 %). Обнаружены аномалии, наличие которых можно объяснить концентрационными фазовыми переходами, присущими любым твердым растворам и обусловленными переходом от примесного дисконтинуума к «примесному конденсату» [2]. Наблюдаемый эффект требует всестороннего исследования и должен быть принят во внимание при прогнозировании свойств твердых растворов.

К числу важнейших характеристик полупроводниковых материалов, определяющих в ряде случаев возможности их практического использования, относятся подвижность носителей заряда.

Объектом исследования являются твердые растворы на основе сульфида свинца в системе $\text{PbS}-\text{Sm}_2\text{S}_3$, относящиеся к классу узкощелевых полупроводников, вызывающих интерес в настоящее время.

Целью работы являлось изучение температурных и концентрационных зависимостей подвижности носителей заряда в твердых растворах системы $\text{PbS}-\text{Sm}_2\text{S}_3$.

Методика эксперимента

Для приготовления сплавов использована методика, предложенная в [7, с. 361—368]. Сплавы $\text{PbS}-\text{Sm}_2\text{S}_3$ (с молярной долей Sm_2S_3 от 0 до 4,0 %) были приготовлены в кварцевых ампулах из элементов высокой степени чистоты и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 900 К в течение 300 ч. Как показывают результаты микроструктурного и рентгенографического анализов, после указанной термообработки растворимость Sm_2S_3 в PbS составляла около 4,0%. Из полученных слитков формировали образцы. Для этого синтезированные сплавы измельчались

на воздухе (средний размер частиц соответствовал 500 мкм), после чего путем горячего прессования (при $T=720$ К и давлении 100 МПа) изготавливались образцы в форме параллелепипедов размером $6 \times 6 \times 10$ мм, которые отжигались в течение 300 ч при 900 К и охлаждались на воздухе.

Измерения электропроводности σ и коэффициента Холла R_H проводились в постоянном магнитном поле с индукцией 2 Тл при постоянном токе через образец. Омические контакты изготавливались из индия путем пайки к поверхности образца. Холловская подвижность рассчитывалась по формуле $\mu_H = R_H \sigma$. Погрешность измерений σ и R_H не превышала 7%. Все исследуемые образцы имели проводимость p -типа.

Полученные результаты

Характер температурных зависимостей R_H для литых и прессованных образцов $\text{PbS}-\text{Sm}_2\text{S}_3$ различных составов имеет сходный вид: во всем интервале с ростом температуры наблюдается рост R_H (рис. 1, а). При $x=0,001—0,016$ в твердых растворах коэффициент Холла в температурном интервале 80—150 К растет, а при дальнейшем увеличении температуры монотонно уменьшается (рис. 1, б).

Факт незначительного роста R_H при повышении температуры в p - PbS хорошо известен и обычно связывается со сложной структурой валентной зоны, состоящей из двух перекрывающихся зон с различной плотностью состояний [2]. Носители в подзоне с меньшей энергией имеют меньшую подвижность. Их роль в кинетических эффектах в этой подзоне возрастает с повышением температуры. С учетом наличия тяжелых и легких дырок выражение для вычисления R_H имеет вид

$$R_H = \frac{\tau}{e} \cdot \frac{p_1 \mu_1^2 + p_2 \mu_2^2}{(p_1 \mu_1^2 + p_2 \mu_2^2)^2} = \frac{\tau}{e p_1} \cdot \frac{1 + \eta f^2}{(1 + \eta f)^2}, \quad (1)$$

где p_1, p_2 и μ_1, μ_2 — соответственно, концентрация и подвижность легких и тяжелых дырок;

$$\eta = p_2/p_1;$$

$$f = \mu_2/\mu_1;$$

τ — холл-фактор, зависящий от степени вырождения и механизма рассеяния;

e — заряд электрона.

Как видно из формулы (1), при увеличении вклада тяжелых дырок с ростом температуры растет и R_H . Аналогичный эффект должен наблюдаться и в спла-

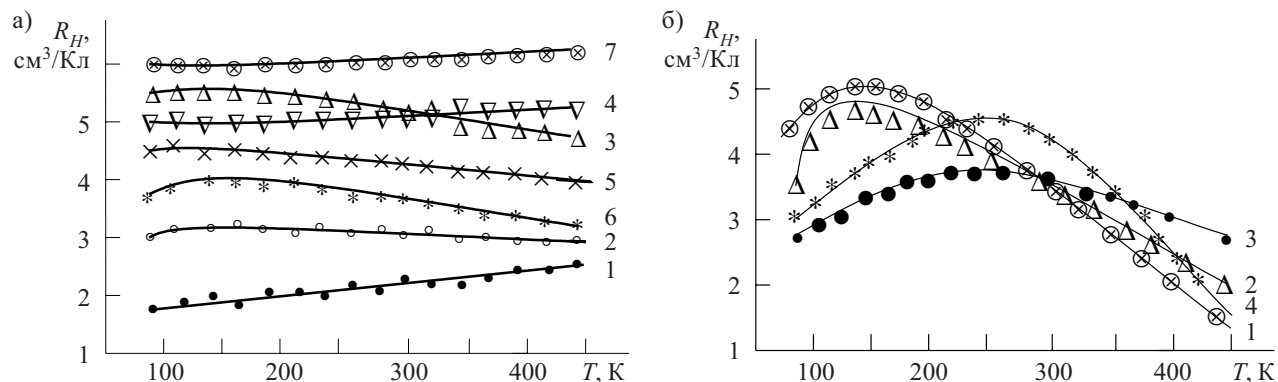


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла в твердых растворах PbS-Sm₂S₃ с различной молярной долей Sm₂S₃ (в %) для литых (а) и прессованных (б) образцов:

а) 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 3; 7 — 4;

б) 1 — 0,1; 2 — 0,12; 3 — 0,14; 4 — 0,16

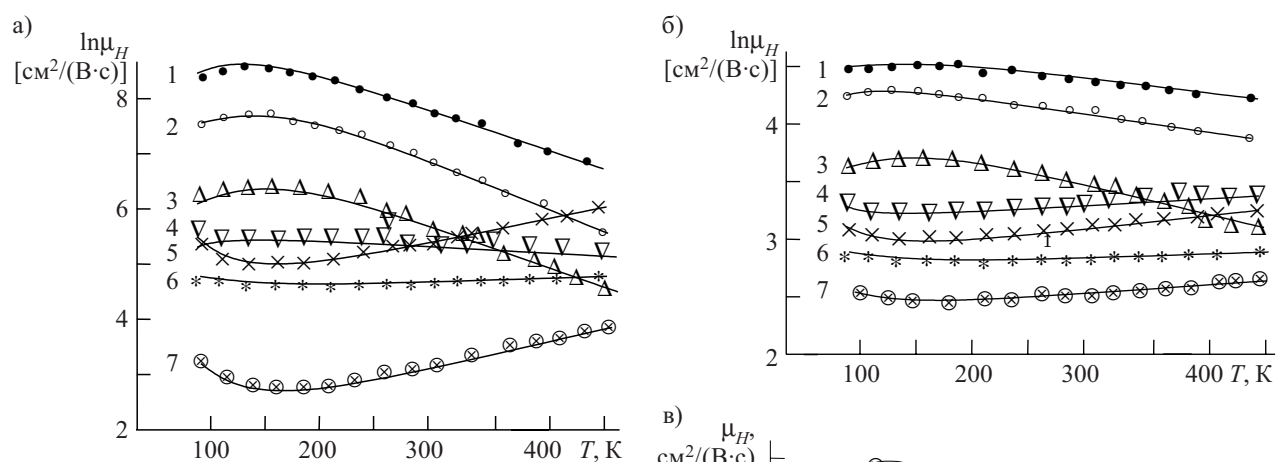


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности носителей заряда μ_H в твердых растворах PbS-Sm₂S₃ с различной молярной долей Sm₂S₃ (в %) для литых (а) и прессованных (б, в) образцов:

а), б) 1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 3; 7 — 4;

в) 1 — 0,1; 2 — 0,12; 3 — 0,14; 4 — 0,16

вах PbS-Sm₂S₃, имеющих структуру валентной зоны, идентичную валентной зоне p-PbS [8].

Как видно из рис. 2, температурную зависимость холловской подвижности носителей заряда в твердых растворах можно разделить на две группы. В литых и прессованных образцах 1, 2, 3, 4 (рис. 2, а, б) в интервале температуры 200—450 К холловская подвижность уменьшается; в образцах 5, 6, 7 она незначительно увеличивается. При $x=0,001—0,0016$ в литых образцах с ростом температуры до 150 К μ_H экспоненциально растет, после чего снижается по степенному закону $\mu_H = AT^{-\nu}$, характерному для неупорядоченных полупроводников. Здесь A — коэффициент, равный $eL/2\pi m^*k$, где L — характерный размер неоднородности, m^* — эффективная масса электрона [9, с. 62]. Значение показателя степени $\nu=1,2—2,2$ зависит от состава твердого раствора (рис. 2, в). Для прессованных образцов 5, 6, 7 с ростом темпе-

ратуры до 450 К наблюдается небольшой рост подвижности, как и в случае литых образцов (рис. 2, б). Для составов $x=0,001—0,016$ (рис. 2, в) в интервале температуры до 150 К зависимость носит экспоненциальный характер:

$$\mu_H \sim \exp(-\Delta E_a / (kT)),$$

где ΔE_a — энергия активации, k — постоянная Больцмана. В интервале температуры 80—150 К были рассчитаны значения ΔE_a для прессованных образцов различного состава.

На рис. 3 приведена температурная зависимость удельной электропроводности σ литых и прессованных образцов PbS-Sm₂S₃. Электропроводность литых образцов монотонно снижается с ростом температуры (рис. 3, а), что характерно для полупроводников с вырожденным газом носителей тока. Особенностью зависимости $\sigma(T)$ прессованных образцов

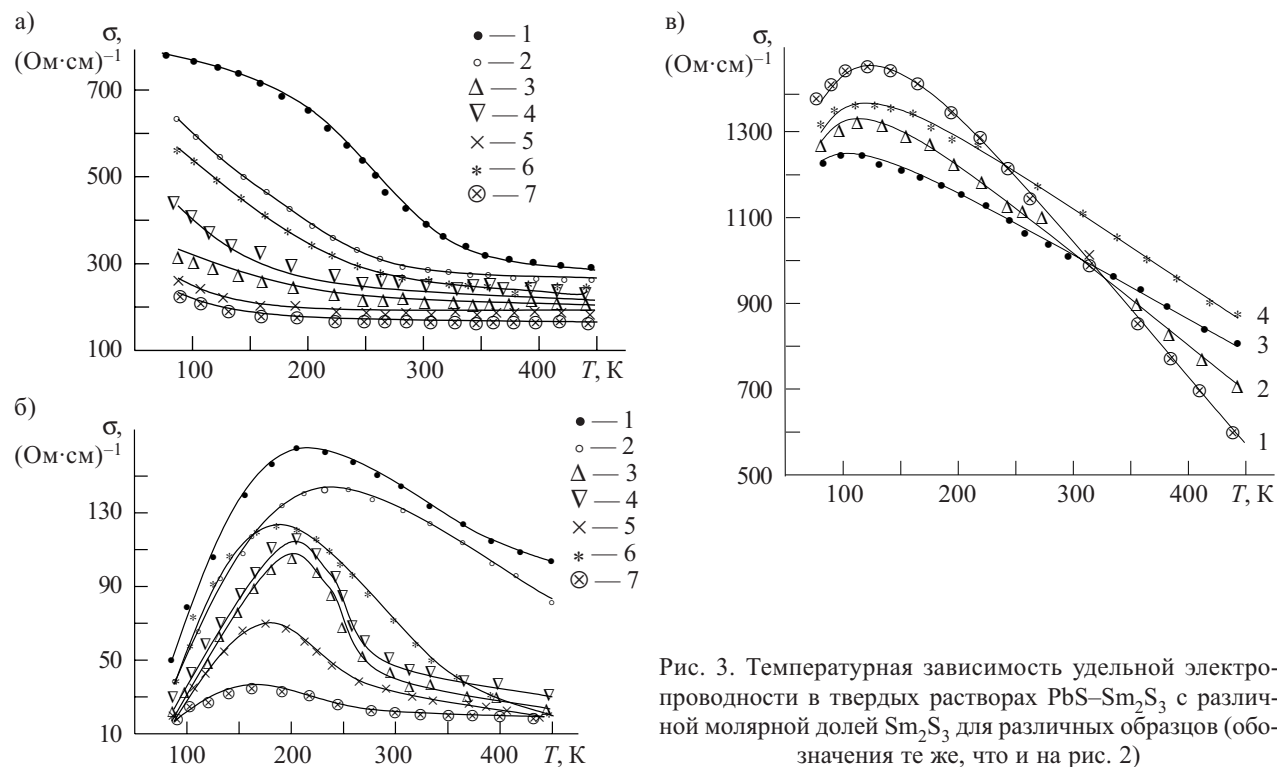


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности в твердых растворах PbS–Sm₂S₃ с различной молярной долей Sm₂S₃ для различных образцов (обозначения те же, что и на рис. 2)

(рис. 3, б) является наличие отчетливо выраженного участка роста σ в интервале температуры 80—220 К.

Полученные из зависимостей $\mu_H(T)$ литых и прессованных образцов значения степенного коэффициента $\nu=1,2\text{--}2,2$ свидетельствуют о том, что ход температурной зависимости подвижности носителей заряда в большинстве образцов не может объясняться только их рассеянием на решетке при акустических колебаниях, т. к. в этом случае для невырожденных полупроводников $\nu=3/2$, а для вырожденных $\nu=1$. Наблюдаемые в PbS более высокие значения ν в настоящее время обычно связываются с наличием температурной зависимости эффективной массы [2], поскольку считается установленным, что основным механизмом рассеяния носителей заряда в PbS при средних и высоких температурах является рассеяние на акустических фоновых. Из полученных в настоящей работе данных видно, что при увеличении концентрации Sm₂S₃ наблюдается тенденция к падению степенного коэффициента.

Активационный характер подвижности носителей заряда прессованных образцов ($x=0,001\text{--}0,016$) в интервале 80—150 К может быть связан с наличием энергетических барьеров, обусловленных образованием тонких прослоек окислов на границах отдельных зерен [1]. Прессованные образцы готовились из порошков, полученных путем измельчения слитков на воздухе и последующего горячего прессования в атмосфере воздуха, что могло привести к окислению. По-видимому, именно окисные пленки по границам зерен, создавая энергетические барьеры, обуславливают низкие значения μ_H в прессованных образцах при низких температурах. Образованием акцепторных уровней в приповерхностном слое зерен в результате адсорбции кислорода авторы [1] объясняли

инверсию знака термо-эдс в мелкодисперсных прессованных образцах PbS с электронной проводимостью. Для слоя, состоящего из хорошо проводящих кристаллитов, окруженных тонкими изолирующими прослойками, R_H определяется концентрацией носителей заряда в кристаллитах, а μ_H связана с подвижностью носителей в кристаллитах μ_{H0} и с высотой энергетического барьера на границах ΔE_a соотношением

$$\mu_H = \mu_{H0} e^{-\Delta E_a / (kT)}. \quad (2)$$

В интервале температуры 200—240 К возросшая энергия носителей заряда становится достаточной для преодоления ими энергетических барьеров, созданных прослойками на границах зерен прессованных образцов, и μ_H , как и в случае литых образцов, начинает падать с ростом температуры.

Наблюдаемое различие в значениях и характере температурных зависимостей μ_H в литых и прессованных образцах с $x=0\text{--}0,04$, а также в прессованных образцах с $x=0,001\text{--}0,0016$ показывает, что при интерпретации результатов измерений электрофизических параметров образцов следует проявлять большую аккуратность и внимание.

На рис. 4 представлена зависимость холловской подвижности носителей заряда от состава твердого раствора, полученная для литых (а) и прессованных (б) образцов с $x=0\text{--}0,04$ и для образцов с $x=0,001\text{--}0,0016$. Как видно, во всех случаях можно отметить резкое уменьшение холловской подвижности с увеличением молярной доли Sm₂S₃, что естественно связать с ростом степени дефектности кристаллической решетки и увеличением рассеяния электронов при увеличении содержания Sm. Авторы [6], также наблюдавшие значительное снижение подвижности но-

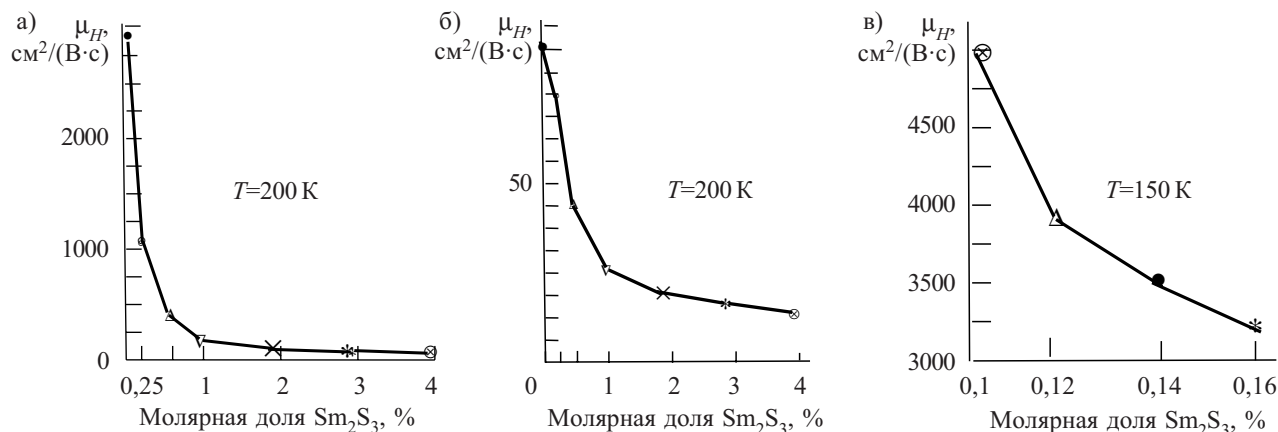


Рис. 4. Зависимость холловской подвижности носителей заряда от состава твердого раствора PbS–Sm₂S₃ для литых (а) и прессованных (б, в) образцов

сителей заряда в PbS при введении примеси, отмечают факт сильного нарушения периодического потенциала решетки. Отсюда можно сделать заключение, что в отличие от других изовалентных твердых растворов, действие Sm в твердых растворах PbS–Sm₂S₃ не может рассматриваться как слабое возмущение.

Примесные атомы являются центрами локальных искажений решетки, источниками внутренних напряжений и деформаций, поле которых можно считать близкоедействующим [10] с характерным радиусом деформационного взаимодействия R_0 . При малой концентрации примесей, когда выполняется условие $l \geq R_0$ (l — расстояние между примесными атомами), деформационные поля, создаваемые отдельными атомами, практически не перекрываются и вносят аддитивный вклад в снижение подвижности. По мере увеличения концентрации примесей происходит перекрытие деформационных полей соседних атомов, приводящее к усилению упругих напряжений противоположного знака и возрастанию общего уровня упругих напряжений. Когда этот процесс становится достаточно монотонным, он может привести к постепенному уменьшению μ_H . Последующее введение атомов примеси приведет к новым искажениям решетки, а следовательно, и к новому падению величины μ_H . Не исключено, что при определенном составе твердого раствора (в данном случае при $x=0,001—0,016$) ситуация может быть аналогичной переходу Мотта, когда образование каналов протекания по электронным оболочкам отдельных примесных атомов при определенной их концентрации приводит к появлению электрической проводимости [8].

При $x=0,001$ увеличивается вероятность процессов упорядочения примесных атомов. Проведенный расчет показывает, что при молярной доле Sm₂S₃ 0,1—0,16% в твердом растворе PbS–Sm₂S₃ возможно упорядоченное распределение примесных атомов по узлам примитивной кубической решетки с периодом $a=3a_0$, где a_0 — параметр элементарной ячейки. Рост величин μ_H , ν и ΔE_a в интервале составов 0,1—0,16 % молярной доли Sm₂S₃ может косвенно указывать на наличие процессов упорядочения, сопровождающих образование примесного континуума.

Выводы

В твердых растворах PbS–Sm₂S₃ при увеличении содержания Sm₂S₃ наблюдается уменьшение подвижности носителей заряда (при $T=77—450$ K), а также уменьшение показателя степени ν в температурной зависимости $\mu_H \sim T^{-\nu}$. Эти данные согласуются с обычно наблюдаемым снижением величин μ_H и ν при увеличении концентрации примеси. Мы полагаем, что обнаруженный эффект является результатом взаимодействия деформационных полей примесных атомов в случае достаточно высокой их концентрации, когда этот процесс приобретает «коллективный» характер и приводит к усилению упругих напряжений, создаваемых примесными атомами в кристалле. Наблюдаемый рост подвижности носителей заряда при $x=0,001—0,008$ является еще одним подтверждением высказанного в [2] предположения о существовании в любом твердом растворе концентрационных фазовых переходов перколяционного типа, соответствующих переходу к примесному континууму. Характер проявления и возможность наблюдения этого эффекта в других полупроводниковых системах должны в значительной степени зависеть от свойств матрицы и примеси.

Обнаружено, что прессованные образцы PbS–Sm₂S₃ ($x=0,001—0,0016$), в отличие от литых, имеют низкотемпературный участок активационной проводимости, наличие которого связывается с окислением на границах зерен.

Полученные результаты уточняют физические механизмы процессов, происходящих в твердых растворах (PbS)_{1-x}(Sm₂S₃)_x, что позволяет изменением технологических режимов достигать нужных параметров. Исследованные растворы можно использовать для создания фотоприемников в ближней ИК-области.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Рогачева Е. И., Кривулькин И. М. Температурные и концентрационные зависимости подвижности носителей заряда твердых растворов PbTe–MnTe // Физика и техника полупроводников.— 2002.— Т. 36, вып. 9.— С. 1040—1044.
2. Rogacheva E. I., Sinelnik N. A. Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds // Japan J.Appl.Phys.— 1993.— Vol. 32, N 3.— P. 775.

3. Клето Г. И., Цалый В. З. Рентгеноструктурные исследования тонких пленок PbS, получаемых методом вакуумного напыления // Тезисы докл. Национ. конф. по применению рентгеновского, синхронного излучения нейтронов и электронов для исследования материалов «РСНЭ-2007». — Москва. — 2007. — С. 285.

4. Фрейк Д. М. Особенности явлений переноса в тонких полупроводниковых пленках. — Материалы 11-й Междунар. конф. «Физика и технология тонких пленок». — Ивано-Франковск. — 2007. — С. 92—95.

5. Kumar Sush, Khan M. A., Husai M. J. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Lanthanides. — Mater. Sci. — 2007. — Vol. 42, N 1. — P. 363—367.

6. Скипетров Е. П., Голубев А. В., Слышко В. Е. Резонансный уровень галлия в сплавах // Физика и техника полупроводников. — 2007. — Т. 41, № 2. — С. 149—153.

7. Мургузов М. И., Гуршумов А. П., Гасанов Г. А. Новые неорганические материалы. — Баку: Элм, 1992.

8. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.

9. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. — М.: Радио и связь, 1990.

10. Судзуки Е., Есиага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. — М.: Мир, 1989.

Д. т. н. З. Ю. ГОТРА, проф. Дж. ТЕЙТ, Р. КИКИНЕШИ,
А. А. ЗАКУТАЕВ, к. т. н. Л. М. РАКОВОВЧУК

Украина, г. Львов, Нац. ун-т «Львовская политехника»;
США, г. Корваллис, штат Орегон, Гос. ун-т штата Орегон.
E-mail: larar@svitonline.com; zakutaya@onid.oregonstate.edu

Дата поступления в редакцию
29.05 2008 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ДЛЯ BaCuTeF ПРОЗРАЧНЫХ КОНТАКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Исследованы химический состав и физические свойства тонких пленок BaCuTeF. Показана возможность улучшения электрических параметров пленок путем добавления в них избыточной меди.

Одной из важных проблем при производстве электронной аппаратуры является изготовление надежных электрических контактов к элементам полупроводниковых приборов. Обеспечение высокого качества контактов — это необходимое условие эффективной работы диодов, транзисторов и других элементов современной полупроводниковой техники. Особенно важным это условие становится для прозрачных полупроводников *p*-типа. Эти материалы могут быть использованы в солнечных элементах третьего поколения, голубых и ультрафиолетовых светодиодах, прозрачных транзисторах, электронных цепях и в других приборах современной электроники [1].

Для получения омического контакта к полупроводнику *p*-типа необходимо, чтобы работа выхода контактного металла была не меньше энергетического расстояния между уровнем вакуума и максимумом валентной зоны полупроводника. Для прозрачных полупроводников *p*-типа это расстояние может быть больше, чем работа выхода любого из известных металлов. Следовательно, изготовление на их основе омических контактов становится невозможным. Альтернативой этому может быть использование в качестве контакта сильно легированных полупроводников *p*-типа (p^{++} -полупроводников). Это дает возможность эффективной инжекции носителей заряда с помощью туннельного эффекта через образовавшийся барьер Шоттки. Доказательством практической реа-

лизации этого подхода к изготовлению контактов для прозрачных полупроводников *p*-типа является использование p^{++} -NiO для изготовления ультрафиолетового светодиода на основе гомоперехода *p*-ZnO/*n*-ZnO [2]. Наличие p^{++} -контактов с большой работой выхода также необходимо для снижения рабочего напряжения органических светодиодов. Экспериментально доказано, что замена легированного оловом оксида индия (ITO) на сильно легированный прозрачный полупроводник *p*-типа в два раза уменьшает контактный энергетический барьер на границе с N,N'-дифенил-N,N'-бис(1,1'-3,4 бифенил)-4,4'-диамином (NPB) [3].

Необходимым условием получения высококачественного p^{++} -контакта является большая концентрация дырок в нем (больше 10^{19} см⁻³), а в оптоэлектронных приборах зачастую p^{++} -контакт должен быть еще и прозрачным. На сегодняшний день известно несколько классов широкозонных полупроводников с дырочным типом проводимости. Получение необходимой концентрации дырок в легированных оксидах и нитридах (ZnO, GaN, NiO) обычно затруднительно. Сравнительно высокая концентрация дырок может быть достигнута в дельтафосфатах (CuMO₂, M=Al, Cr, Ga и т. д.), но только за счет уменьшения прозрачности. Наиболее перспективным является использование для этих целей недавно открытых слоистых окси-халькогенидов [4] и халькогено-фторидов [5]. Эти материалы обладают всеми необходимыми свойствами для изготовления прозрачных высокопроводимых p^{++} -контактов.

BaCuTeF — это один из представителей группы слоистых халькогено-фторидов с шириной запрещенной зоны порядка 3 эВ [6]. Получение тонких пленок