

**ОБ ЭФФЕКТЕ АДсорбЦИОННОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ
 ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
 ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА**

В. Я. Сухарев, В. В. Чистяков

Экспериментально обнаружено переключение вольт-амперных характеристик (ВАХ) барьерно-разупорядоченного поликристаллического полупроводника, происходящее при адсорбции частиц акцепторного типа. Эффект наблюдается при малых концентрациях адчастиц и заключается в резком увеличении угла наклона ВАХ при одновременном заметном уменьшении омической электропроводности адсорбента. Предложена теоретическая модель явления, основанная на учете адсорбционной трансформации вида функции распределения высот межкуристаллитных энергетических барьеров.

1. Широкий разброс высот межкуристаллитных энергетических барьеров, присущий поликристаллическим полупроводникам [1], в полной мере проявляется в кинетике и электрофизике адсорбционных процессов, протекающих на таких адсорбентах [2, 3]. Происходящее при адсорбции изменение зарядового состояния поверхности приводит к изменению высот межкуристаллитных барьеров, а наличие корреляции между скоростью изменения высоты барьера ξ и его первоначальной высотой ξ_0 [3] ответственно за трансформацию вида функции распределения высот этих барьеров $f(\xi)$, что, естественно, сказывается на всех электрофизических характеристиках адсорбента, связанных с явлениями переноса носителей заряда. Именно адсорбционное изменение вида $f(\xi)$ объясняет экспериментальное наблюдаемое в работе [4] явление уменьшения угла наклона ВАХ поликристаллического адсорбента при адсорбции акцепторных частиц. Происходящее в этом случае увеличение концентрации критических барьеров за счет адсорбционного сужения интервала распределения — ξ приводит к уменьшению радиусов корреляции как бесконечного кластера (БК), ответственного за омическую электропроводность материала БК₀ [5], так и БК_к, ответственного за электропроводность в сильных электрических полях [6], что и обуславливает как увеличение границы неомичности, так и уменьшение величины β — угла наклона дорелаксационных ВАХ, построенных в координатах $\ln \tau - \sqrt{E}$ [1, 4].

Особенности коллективного поведения системы межкуристаллитных барьеров при адсорбции акцепторов ответственны и за некоторые аномалии, проявляющиеся в кинетике изменения электропроводности $\sigma(t)$ и угла наклона ВАХ $\beta(t)$ поликристаллических полупроводниковых адсорбентов. А именно адсорбция небольших количеств акцепторных частиц, сопровождающаяся на малых временах традиционной кинетикой изменения σ и β , т. е. их начальным уменьшением с выходом на участки очень медленного изменения, вызывает на достаточно больших временах (зависящих от предыстории адсорбента и концентрации адчастиц) заметное новое уменьшение σ и резкий рост β , т. е. одновременное добавочное уменьшение омической электропроводности и увеличение угла наклона ВАХ адсорбента. Увеличение концентрации акцепторных частиц приводит к исчезновению эффекта. Адсорбция донорных частиц на таких

адсорбентах подобных аномалий в кинетике изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ не обнаруживает.

2. В качестве адсорбента использовались поликристаллические пленки окиси цинка, наносимые из водной суспензии на кварцевые подложки с контактами, получаемыми путем впекания платиновой пасты. Зазор между контактами составлял 0.1 мм. Все образцы подвергались предварительному прокаливанию на воздухе в течение часа при $T \sim 500^\circ\text{C}$. В качестве газа акцепторных частиц использовался очищенный молекулярный кислород.

Опыты заключались в снятии кинетики изменения омической электропроводности (прикладываемое напряжение ~ 1 В) и угла наклона ВАХ при напуске в предварительно вакуумированный окружающий адсорбент объем различных количеств молекулярного кислорода. Вакуумные условия эксперимента описаны в [4]. Методика снятия зависимости $\beta(t)$ заключалась в многократной записи ВАХ адсорбента, производимой через

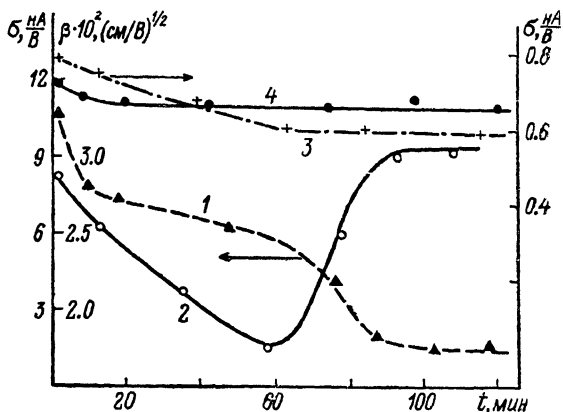


Рис. 1. Кинетика изменения $\sigma(t)$ (1, 2) и $\beta(t)$ (3, 4) при адсорбции O_2 .

1, 2 — $P_{O_2} \approx 5 \cdot 10^{-3}$; 3, 4 — $\approx 7 \cdot 10^{-2}$ Тор. $R_0 \approx 10^8$ Ом.

определенные промежутки времени, в течение всего процесса наблюдающейся релаксации $\sigma(t)$. ВАХ снимались как поточечно, т. е. при подаче ступенек напряжения различной величины [1], так и при подаче треугольных импульсов [7] с амплитудой 20 В и длительностью развертки ~ 10 с, обеспечивающих запись зависимости тока от напряжения в диапазоне полей 0—2000 В/см. Ввиду слабой выраженности релаксационных процессов, наблюдающихся при малых давлениях O_2 [4], выбранная длительность развертки позволяла находиться в области дорелаксационных ВАХ. Опыты проводились как на одном адсорбенте при различных давлениях O_2 , так и на разных адсорбентах, отличающихся доадсорбционными значениями электропроводности. В том случае, когда использовался один адсорбент между напусками разных порций O_2 , осуществлялась откачка экспериментальной ячейки до давления остаточных газов $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ Тор.

На рис. 1 приведена кинетика изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$, наблюдающаяся при напуске различных количеств кислорода на один и тот же адсорбент ($R_0 \sim 10^8$ Ом). В случае, соответствующем малым давлениям O_2 (относительно выбранного адсорбента), наблюдается аномальность кинетики (кривые 1, 2), пропадающая в случае больших давлений (кривые 3, 4). Из хода кривых 1, 2 видно, что на определенных временах (различных для разных адсорбентов) уменьшение угла наклона ВАХ сменяется достаточно резким его ростом с одновременным заметным уменьшением омической электропроводности адсорбента. Время, на котором наблюдается переключение, увеличивается с ростом начального сопротивления образца. Указанные аномальные изменения σ и β заканчиваются выходом на стационар. Заметим, что стационарные значения β для всех адсор-

бентов, на которых наблюдалось переключение ВАХ, превышали их доадсорбционные значения.

3. Указанное аномальное поведение $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ в процессе адсорбции акцепторных частиц может быть объяснено на основе учета существующей барьерной разупорядоченности адсорбента. Учитывая, что электропроводность среды, характеризующейся наличием крупномасштабных флуктуаций энергетического рельефа дна зоны проводимости, носит перколяционный характер [5], для величины омической электропроводности материала, характеризуемого плотностью распределения высот межкристаллитных барьеров $f(\xi)$ на интервале $\Delta\xi = \xi_{\max} - \xi_{\min}$, легко написать выражение

$$\sigma = \sigma_0 f^\nu(\xi_c) \exp\{-\xi_c\}. \quad (1)$$

Здесь ξ_c — высота критических барьеров, определяющих величину уровня протекания; σ_0 — величина, зависящая от объемной проводимости микрокристаллов, их среднего размера $l \gg L_D$ (L_D — дебаевский радиус экранирования) и ряда геометрических характеристик контакта кристаллитов; величина $f(\xi_c)$, определяющая предэкспоненту σ , характеризует величину радиуса корреляции БК₀: $L_0 \approx l/f^\nu(\xi_c)$; ν — критический индекс.

Учитывая, что в неомическом режиме изменение электропроводности барьерно-неупорядоченной системы обусловлено, помимо полевого понижения высоты барьеров, и перестройкой БК, ответственного за токоперенос [6], для вида ВАХ нетрудно получить выражение

$$J = J_0 \exp\left\{\left[C \frac{eEl}{kT} f^{-\nu}(\xi_c)\right]^{1/(1+\nu)}\right\}, \quad (2)$$

т. е. угол наклона ВАХ в координатах $\ln(J/J_0) - \sqrt{E}$ (в трехмерном случае $1/(1+\nu) \approx 0.5$) описывается выражением

$$\beta = \left[C \frac{el}{kT} f^{-\nu}(\xi_c)\right]^{1/(1+\nu)}, \quad (3)$$

где C — постоянный множитель, e — элементарный заряд.

Итак, в омической и в неомической областях электропроводность материала зависит от «концентрации» критических барьеров $\sim f(\xi_c)$, определяемой видом и интервалом распределения $f(\xi)$. Видно, что наличие широкого распределения $f(\xi)$, близкого к равномерному, переводит (1)–(3) в зависимости Шкловского [5, 6], выведенные для этого предельного случая.

Адсорбция активных частиц, вызывая трансформацию $f(\xi)$, изменяет как высоту критических барьеров ξ_c , так и их концентрацию $\sim f(\xi_c)$, что и приводит к изменению σ и β .

Таким образом, для определения законов адсорбционного изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ необходима информация о поведении $f(\xi, t)$. Для нахождения $f(\xi, t)$ необходимо знание временной зависимости высоты барьера $\xi(t)$ от ξ_0 — величины начальной (доадсорбционной) высоты барьера, вид которой может быть получен из совместного решения уравнения Пуассона и кинетического уравнения, описывающего заполнение поверхностных уровней, соответствующих адчастицам, характеризующимся величиной сродства к электрону E_a

$$dn_i/dt = K_n [(N_i(t) - n_i) e^{-\alpha(t)} - n_i e^{-\alpha}], \quad (4)$$

$N_i(t)$ — полная концентрация хемосорбированных к моменту времени t частиц; $n_i(t)$ — концентрация их заряженной формы; $\alpha = (E_a - \chi - \delta)/kT$; χ — величина сродства к электрону поверхности кристаллита; δ — параметр объемного легирования; K_n в дюдном приближении, применимом для широкозонных оксидов с большой концентрацией сверхстехиометрических атомов металла [8], равен $\bar{v} \sigma_n n_T$, где \bar{v} — средняя тепловая скорость носителей, σ_n — сечение захвата электрона на незаполненный уровень ПС,

n_i — объемная концентрация носителей тока, считающаяся равной концентрации доноров N_D . Высота поверхностного барьера ξ в момент времени t , определенная из решения уравнения Пуассона, в предположении: а) соблюдения условия электронейтральности системы адсорбат—адсорбент, б) квазиравновесности процесса заполнения электронами ПС [9], в) отсутствия влияния перезарядки «биографических» ПС на кинетику заряжения поверхности [10], связана с $n_i(t)$ соотношением

$$\sqrt{\xi + \exp(-\xi) - 1} - n_i(t)/N_D L_D = \sqrt{\xi_0 + \exp(-\xi_0) - 1}. \quad (5)$$

Учитывая, что по смыслу $\xi_{0 \min} > 1$, для высоты барьера в момент времени t получаем выражение

$$\xi(t) \approx [\sqrt{\xi_0 + n_i(t)}]^2. \quad (6)$$

Здесь и в дальнейшем под n_i и N_i подразумеваются эти величины, нормированные на произведение $N_D L_D$, а ξ выражается в единицах kT .

Совершенно очевидно, что вид зависимости $\xi(t, \xi_0)$, получаемой из решения (4)—(6), будет различен на временах, меньших и больших некоторых определенных t_n , зависящих от ξ_0 и N_i , начиная с которых происходит истощение свободных ПС. Действительно, при $t \ll t_n$

$$t_n \approx \alpha^{-1} \exp\{(N_i + \sqrt{\xi_0})^2 / \sqrt{\xi_0}\} \quad (7)$$

основным фактором, влияющим на скорость заполнения ПС, является высота поверхностного барьера $\xi(t)$, а при $t > t_n$ эта скорость главным образом определяется истощением свободных мест, куда возможен заброс электронов. В первом случае $t < t_n$ решением (4) является

$$\begin{aligned} \xi(t) &\approx \xi_0 + \ln \left\{ 1 + 2K_n \sqrt{\xi_0} e^{-\xi_0} \int_0^t N_i(\tau) d\tau \right\} \approx \\ &\approx \xi_0 + \ln \{ 1 + \alpha t \sqrt{\xi_0} e^{-\xi_0} \}, \end{aligned} \quad (8)$$

а во втором $t > t_n$

$$\xi(t) \approx \sqrt{\xi_0} + N_i (1 - \exp\{-t/2N_i \sqrt{\xi_0} t_n\}), \quad (9)$$

где $\alpha = 2K_n N_i$.

Отметим, что при выводе (7)—(9) учитывалось, что огромное число экспериментальных фактов позволяет считать, что процессы, связанные с переносом заряда на образующиеся при адсорбции акцепторов ПС, протекают значительно медленнее процесса образования ПС и являются лимитирующей стадией заряжения поверхности [11], что позволяет считать $N_i(t) \approx N_i \approx \text{const}$.

Итак, в каждый момент времени $t > t_{n \min} = \alpha^{-1} \exp\{(N_i + \sqrt{\xi_{0 \min}})^2 / \sqrt{\xi_{0 \min}}\}$ мы имеем две группы барьеров, различающихся законами изменения высоты. Это приводит к тому, что и вид функции распределения высот барьеров в любой момент времени t будет различен для барьеров с высотой $\xi(t)$, меньшей и большей определенной «граничной» $\xi_n(t) \approx \ln \{ \alpha t \sqrt{\ln \alpha t} \}$. Так, например, считая для простоты, что первоначально барьеры распределены равномерно, т. е. $f(\xi_0) = (\Delta \xi)^{-1} = (\xi_{0 \max} - \xi_{0 \min})^{-1}$, для $f(\xi, t)$ получаем (рис. 2)

$$\frac{f(\xi, t)}{f(\xi_0)} = \begin{cases} (1 - N_i/\sqrt{\xi}) \text{ при } (\sqrt{\xi_{0 \min}} + N_i)^2 \leq \xi < \ln \{ \alpha t \sqrt{\ln \alpha t} \}, & (10) \\ [1 - \alpha t \sqrt{\xi} \exp(-\xi)]^{-1} \text{ при } \ln \{ \alpha t \sqrt{\ln \alpha t} \} < \xi < \alpha, & (11) \\ 1 \text{ при } \alpha < \xi < \xi_{0 \max}. & (12) \end{cases}$$

Таким образом, в произвольный момент $t > t_{n \min}$ первоначально наиболее низкие барьеры уже не растут и равны $\xi = (\sqrt{\xi_0} + N_i)^2$, т. е. характеризуются полным заполнением N_i . Высокие барьеры с $\xi_0 > \alpha$ вообще

не изменяются при адсорбции, а остальные изменяются согласно (8), т. е. часть из них изменяет высоту очень медленно, а часть, обладая практически равной высотой, растет с одинаковой скоростью, не зависящей от ξ_0 , образуя «группу выровненных барьеров» [2]. Заметим, что все вышесказанное справедливо в случае небольших концентраций адчастиц

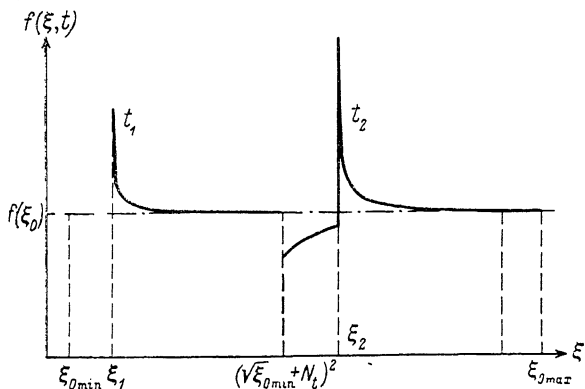


Рис. 2. Вид $f(\xi, t)$ в различные моменты времени $t_1 < t_{II \text{ min}} < t_2$ при адсорбции акцепторов в случае $N_i < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{0 \text{ min}}}$, $\xi_i = \ln \{x t_i \sqrt{\ln x t_i}\}$.

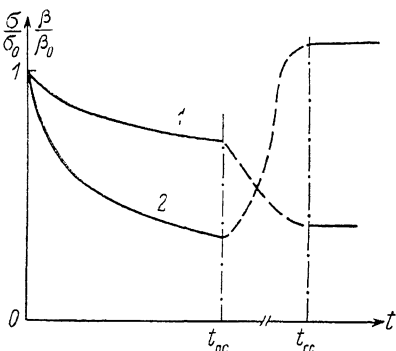
$N_i < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{0 \text{ min}}}$. Если же N_i велико, то равновесное состояние, обусловленное полным заполнением N_i , невозможно и закон трансформации (11) справедлив вплоть до времен, на которых начинается выравнивание E_a и F уровня Ферми адсорбента.

Знание зависимости $f(\xi, t)$ позволяет определить кинетику изменения величин $\xi_c(t)$ и $f(\xi_c, t)$, обусловленную адсорбцией акцепторов, и тем самым, исходя из выражений (1)–(3), установить законы адсорбционного изменения $\sigma(t)$ и $\beta(t)$

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \begin{cases} (1 + t/t_{0c})^{-(1+\nu)}, & t < t_{nc}, \\ (1 + N_i/\sqrt{\xi_{c0}})^{-\nu} (t_{0c}/t_{nc}), & t > t_{rc}, \end{cases} \quad (13)$$

$$\frac{\beta(t)}{\beta_0} = \begin{cases} (1 + t/t_{0c})^{-(1+\nu)}, & t < t_{nc}, \\ (1 + N_i/\sqrt{\xi_{c0}})^{\nu(1+\nu)}, & t > t_{rc}, \end{cases} \quad (14)$$

Рис. 3. Кинетика изменения $\sigma(t)$ (1) и $\beta(t)$ (2), обусловленная адсорбционной трансформацией вида $f(\xi)$, в случае малых концентраций адчастиц: $N_i < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$.



$$\frac{\beta(t)}{\beta_0} = \begin{cases} (1 + t/t_{0c})^{-\nu(1+\nu)}, & t < t_{nc}, \\ (1 + N_i/\sqrt{\xi_{c0}})^{\nu(1+\nu)}, & t > t_{rc}, \end{cases} \quad (15)$$

$$\frac{\beta(t)}{\beta_0} = \begin{cases} (1 + t/t_{0c})^{-\nu(1+\nu)}, & t < t_{nc}, \\ (1 + N_i/\sqrt{\xi_{c0}})^{\nu(1+\nu)}, & t > t_{rc}, \end{cases} \quad (16)$$

где

$$t_{0c} = \alpha^{-1} \exp(\xi_{c0})/\sqrt{\xi_{c0}}, \quad t_{nc} = \alpha^{-1} \exp\{\sqrt{\xi_{c0}} + N_i\sqrt{\xi_{c0}}\} \\ + N_i\sqrt{\xi_{c0}}, \quad t_{rc} = 2N_i\sqrt{\xi_{c0}}t_{nc}.$$

Из (13)–(16) видно, что при $t < t_{nc}$ наблюдается монотонное уменьшение σ и β . В интервале времен $\Delta t \sim t_{rc} - t_{nc}$ происходит дополнительное заметное уменьшение омической электропроводности за счет уменьшения величины предэкспоненты от $(1 + t_{nc}/t_{0c})$ до $(1 + N_i/\sqrt{\xi_{c0}})$ при практически неизменном значении показателя экспоненты $\xi_c \approx (N_i + \sqrt{\xi_{c0}})^2$. Угол наклона ВАХ на этом интервале возрастает от $(1 + t_{nc}/t_{0c})^{-\nu(1+\nu)}$ до $(1 + N_i/\sqrt{\xi_{c0}})^{\nu(1+\nu)}$ (рис. 3). Такая аномальность кинетики $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ при $N_i < \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$ обусловлена тем, что рост $f(\xi_c)$ за счет сужения интервала распределения ξ при $t < t_{0c}$ и увеличения доли критических

барьеров, обусловленного расширением «группы выравненных барьеров» при $t_{0c} < t < t_{nc}$, сменяется достаточно резким уменьшением $f(\xi_0)$ при $t > t_{nc}$ за счет «вываливания» ξ_0 из этой группы в силу полного заполнения N_i . При возрастании N_i выше предельной $N_{i*} = \sqrt{\alpha} - \sqrt{\xi_{c0}}$, тем большей, чем больше величина начальной электропроводности адсорбента, аномальное поведение $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ пропадает и кинетика их изменения описывается выражениями (13) и (15) во всей области применимости (1)–(3).

Относительно всего вышесказанного необходимо заметить, что исходные выражения (1)–(3) справедливы для неупорядоченных систем с экспоненциально широким спектром локальных значений электропроводности. В рассматриваемом нами случае доадсорбционный широкий разброс ξ в силу существующих зависимостей $\xi(t)$ от ξ_0 значительно сужается и при определенных соотношениях между параметрами системы может либо вообще исчезнуть, либо возможно образование значительной концентрации критических барьеров, превышающей порог протекания. В результате несложного анализа для каждого конкретного случая, характеризующегося определенными соотношениями между параметрами системы, легко находятся временные интервалы применимости выражений (13)–(16).

4. Проведенный теоретический анализ показал, что аномальность адсорбционной кинетики $\sigma(t)$ и $\beta(t)$ на больших временах может быть обусловлена коллективным поведением всей системы межкристаллитных барьеров. Происходящее на этих временах изменение закона роста высоты критических барьеров за счет полного заполнения ПС приводит к достаточно резкому уменьшению $f(\xi_0)$, вызывающему добавочное уменьшение σ и рост β , что соответствует экспериментальной ситуации.

Л и т е р а т у р а

- [1] Винников А. Я., Мешков А. М., Савушкин В. Н. // ФТТ, 1980. Т. 22. № 10. С. 2989; 1982. Т. 24. № 5. С. 1352–1359.
- [2] Сухарев В. Я., Мясников И. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 705–709.
- [3] Sukharev V. Ya., Myasnikov I. A. // Phys. St. Sol. 1987. V. 100a. N 1. P. 277–282.
- [4] Чистяков В. В., Сухарев В. Я., Мясников И. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2305–2308.
- [5] Шкловский Б. И., Эфрос А. А. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. С. 126.
- [6] Шкловский Б. И. // ФТП. 1979. Т. 13. № 1. С. 93–97.
- [7] Галямов Б. Ш. // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. № 9. С. 539–541.
- [8] Валеев Х. С., Квасков В. Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. М., 1983. 160 с.
- [9] Нымм У. Х. // ФТП. 1974. Т. 8. № 11. С. 2111–2116.
- [10] Сухарев В. Я., Мясников И. А. // ЖФХ. 1986. Т. 60. № 12. С. 3016–3023.
- [11] Many A. // Crit. Rev. Sol. St. Sci. 1974. V. 4. N 3. P. 515–526.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило в Редакцию
18 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
14 сентября 1988 г.