

УДК 620.2 (075.8)

В.К. МАКСИМОВ, В.Ф. ЛАПШИН, К.В. АВДОНІН

Київський національний університет технологій та дизайну

**РОЗРОБКА МАТЕРІАЛА ДЛЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ
НА ОСНОВІ АМОΡФНОЇ РЕЧОВИНИ**

Стаття присвячена розробці нових матеріалів для електронної техніки. Запропоновано принципово новий підхід, згідно якому, в електроніці може використовуватися аморфна речовина, електричні властивості якої визначаються фізичними процесами, що протікають у забороненій зоні, незалежно від її ширини. Дослідження виконано на аморфному CdP₂.

Ключові слова: матеріали, аморфна речовина, електрони

Об'єкти та методи дослідження

Дослідження аморфних напівпровідників інтенсивно проводились в минулому, але і на сьогодні продовження досліджень в цьому напрямку є актуальним з погляду потенційної можливості створення в майбутньому високоефективних елементів для електронної техніки. Для інтерпретації електричних властивостей запропоновано декілька моделей зонної структури аморфних матеріалів, однак, ще немає достатньо коректної відповіді на таке питання: як суттєві порушення ідеальності кристалічної решітки призводять до формування „власних властивостей” неупорядкованої речовини [4].

У цій роботі підсумовується дослідження плівок аморфного дифосфіду кадмію

(a-CdP₂), проведених за останнє десятиріччя на кафедрі фізики Київського національного університету технологій та дизайну [2,5,6].

Постановка завдання

В якості аморфного напівпровідника вибрано дифосфід кадмію. При експериментальних дослідженнях використовувались тонкі шари аморфного дифосфіду кадмію товщиною $\approx 0,5\mu\text{м}$, приготування яких наведено в роботах [1,2]. На зразках a-CdP₂ проводились виміри структури, температурної залежності провідності та концентрації і рухомості носіїв заряду за методом Холла.

Результати та їх обговорення

Структурні дослідження показали, що a-CdP₂ утворює стабільну аморфну фазу. Параметри ближнього порядку визначалися з кривих радіального розподілу атомів (КРРА). Перший структурний максимум КРРА розташований на відстані подвоєного ковалентного радіусу фосфора. Це свідчить про те, що найближчими сусідами є атоми фосфору і Р-Р зв'язки мають довжину 2,05–2,10Å, таку ж як і у кристалічній фазі. Другий дифракційний максимум КРРА що відповідає Cd-Р зв'язкам дорівнює 3,21 Å, відрізняється від довжини зв'язка у кристалі і є причиною утворення дефектів донорного типу. Дослідження складу a-CdP₂ показали, що дефекти пов'язані з надлишком Cd. Тобто, a-CdP₂ складається із тих самих структурних елементів, що й кристал, але вони zdeформовані.

Розглянемо більш детально утворення кристалічної та аморфної фаз. Нехай ми маємо систему із N відокремлених атомів. В такій системі атоми характеризуються хвильовими функціями де-Бройля їх валентні електрони утворюють N-кратно вироджені енергетичні рівні. Якщо зближувати атоми, то з моменту виникнення взаємодії між ними починається побудова монокристалічної речовини. Вона відбувається способом утворення кристалографічних структурних одиниць (с.о.) та об'єднанням їх,

шляхом періодичних повторень. Із-за взаємодії між атомами, відбувається зняття виродження, у результаті якого енергетичні рівні перетворюються у зону дозволених станів, а періодичне розташування с.о. призводить до утворення з хвильових функцій де-Бройля хвиль Блоха. Атоми речовини забудовують паралельні кристалографічні площини з відстанями $d = \text{const}$, дифракційна картинка від яких має точковий вигляд. У полікристалічній речовині для кожного кристалика дифракція теж точкова ($d = \text{const}$) але хаотичне просторове розташування кристаликів призводить до злиття окремих точок у тонкі дифракційні кільця.

Аморфну речовину умовно будемо отримувати шляхом утворення дефектів у кристалічній фазі. Дефекти у монокристалі локалізовані, їх енергетичні рівні донорного і акцепторного типу позначимо відповідно через E_D та E_A . У своєму околі дефекти не змінюють типу с.о. та періодичності повторення, вони тільки деформують структурні одиниці. Деформована ділянка складається із структурних одиниць, на які ще діє поле дефекта. Назвемо цю ділянку «формою». Поки «форми» не перекриваються взаємодії між ними не відбувається, їх енергетичні рівні вироджені і розташовані у забороненій зоні у вигляді локалізованих рівнів донорного або акцепторного типу. Одна «форма» – один енергетичний однозарядний рівень або одна система рівнів багатозарядного дефекта. Дифракційні картинки на електроннограмах зберігають точковий вигляд.

Концентрація дефектів, при якій настає взаємодія між «формами», знімає виродження енергетичних рівнів дефектів, що призводить до виникнення дефектної зони. Таким чином, виникнення дефектної зони є одним із критеріїв утворення аморфної речовини. У структурі речовини також відбуваються зміни, спрямовані на зменшення енергії утворення речовини. Вони протікають шляхом формування із «форм» – доменів (фрагментів) з близькими $\pm \Delta d$ (зміна відстані між однотипними кристалографічними площинами при деформаціях) і значними зменшеннями їх величини. В результаті, аморфна фаза за макробудовою нагадує полікристал але $\pm \Delta d \neq 0$, це призводить до виникнення дифракційних точок під кутом $\varphi \pm \Delta\varphi$ та розширення дифракційних кілець до полоски. На електроннограмах центральна частина полоски має найбільшу густину забарвлення. Вона відповідає дифракції під кутом φ , для яких $\Delta\varphi \approx 0$. Таким чином, при утворенні доменів, деформації с.о. у більшій частині «форм» значно зменшуються $\pm \Delta d \approx 0$, а зростання кількості таких «форм» стабілізує речовину. Це означає, що при такій перебудові більша частина енергетичних рівнів зосереджена у вузькому інтервалі енергій в околі енергій E_D та E_A і утворюють ділянку енергетичних рівнів дефектної зони шириною

$\sim (10^{-2} \div 10^{-3})$ еВ (в подальшому будемо називати їх дельта (δ) смугами), із властивостями, характерними для кристалічної фази:

- рівень E_D (E_A) є дном донорної (стелею акцепторної) зони;
- енергетичні рівні квазінеперервні за енергією та напрямом квазіімпульса ;
- зона будується від рівня E_D (E_A) у бік зони провідності (валентної зони).

При переміщенні від центру до краю дифракційної полоски густина затемнення швидко зменшується. Останнє свідчить:

- про малу кількість «форм» з великою ступеню деформацій (накопичення таких дефектів посилює деградацію властивостей речовини);

- наявність значних $\Delta\phi_i$ призводить до локалізації енергетичних рівнів по напрямку квазіімпульса.

Тобто, при утворенні нових дефектів у аморфній речовині, наприклад, при дефектоутворюючому опромінюванні, основна частина енергетичних рівнів попаде в δ -смуги, в результаті чого, працездатність аморфної речовини посилиться.

Підсумовуючи викладене, можна сказати, що побудова фізичних об'єктів будь-то ядро, атом, наночастинка або речовина, визначається виконанням вимог основної властивості мікрочастинок – корпускулярно-хвильового дуалізму. Для сполук її можна сформулювати так – **речовина утворюється шляхом повторення «форм», що складаються із одиничних (монокристал, полікристал) чи групи деформованих (скло та аморфна фаза) кристалографічних структурних одиниць, при цьому, для енергетичних рівнів електронів дефектів чи валентних електронів атомів, знімається виродження і вони утворюють відповідні зони дозволених станів.**

Отримані на аморфному дифосфіду кадмію експериментальні результати було підтверджено теоретичними розрахунками [3]. У цій роботі вважається, що в аморфній речовині рух електрона визначається спільною дією поля, утворюючого кристал, та поля дефектів і описується рішеннями рівняння Шредінгера.

Зонну модель аморфного дифосфіду кадмію наведено у роботах [2, 6]. На її основі у даній статті побудовано зонну модель аморфного дифосфіду кадмію n-типу (рис.1). Рівень E_C відображає дно зони провідності а μ_C – рухомість по її рівням. Величини E_D і E_d - це значення енергій одно- і двозарядних донорних енергетичних рівнів дефектів у кристалі. Зони $E_{CD} = E_C - E_D$ та $E_{Bd} = E_B - E_d$ складаються відповідно із одно- і двозарядних енергетичних рівнів дефектних центрів, утворених надлишковим кадмієм. Дно зон утворюють дельта (δ) смуги δE_D і δE_d з рухливостями μ_D і μ_d . Всі дельта смуги мають незначну ширину $10^{-2} - 10^{-3}$ еВ. Енергетичні стани дельта смуг делокалізовані як за енергією, так і за напрямом руху (напрямом квазіімпульсу), а дельта зони $\Delta_{CD} = E_{CD} - \delta E_D$ та $\Delta_{Bd} = E_{Bd} - \delta E_d$ мають рівні, делокалізовані за енергією та локалізовані за напрямом квазіімпульсу. Згідно загальних положень зонної теорії,

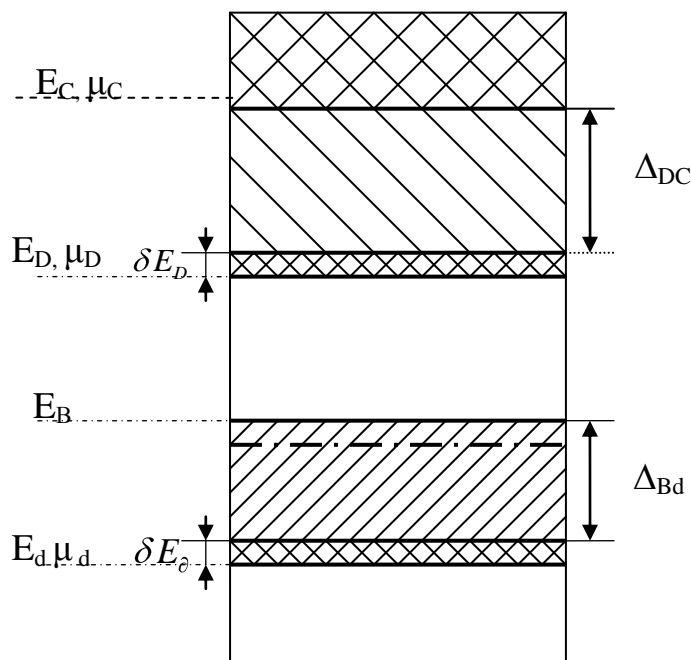


Рис. 1. Зонна модель аморфного дифосфіду кадмію n-типу

рухливості пов'язані такими нерівностями $\mu_d > \mu_D > \mu_C$.

Дослідимо на прикладі а-CdP₂ електронного типу як наведені вище особливості зонної моделі аморфного напівпровідника пояснюють його електричні властивості. Механізми електропереносу визначаються: положенням рівня Фермі, питомою густиною енергетичних рівнів (γ) та ступенем їх заповнення.

Електропровідність по рівням зони E_{Bd} розглянуто у роботі [5]. Зміну у електропереносі, від стрибків по зоні E_{Bd}, до руху по зоні E_{CD}, можна досягти шляхом компенсації. Для цього в а-CdP₂ з електронною провідністю вводяться дефекти акцепторного типу. В результаті чого, частина електронів із дефектної зони E_{Bd} переходить у дефектну зону акцепторного типу. Зі зниженням концентрації електронів у двозарядній дефектній зоні E_{Bd}, збільшується вклад у загальну електропровідність складової, пов'язаної з електронами термічно збудженими у E_{CD}. При досягненні критичних значень γ , механізм переносу по E_{CD} стає домінуючим.

Провідність по станам зони E_{CD}, яка розташована значно (на 0,30 еВ) вище рівня E_F, визначається фізичними процесами термічного збудження електронів із δE_d в смугу δE_D , та механізмами електропереносу в зоні E_{CD}. Для експерименту бралися зразки електронного а-CdP₂ із питомою електропровідністю ($\nu = 10^{-9} \div 10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Для таких зразків незалежно від значення їх питомої електропровідності, на кривих температурної залежності

провідності, побудованих в координатах $\ln \rho$

від $\frac{1}{T}$, завжди є три лінійні

ділянки (рис.2). Визначена

із їх нахилу енергія ак-

тивації має значення $E_2 =$

(0,41 \div 0,73) еВ та

$E_1 \approx E_3 \approx (0,32 \div 0,43)$ еВ.

Перший злам

спостерігається на графіках

зразкаів монокристалічного

типу. Його пов'язують із

переходом від домішкової

провідності до власної, при

температурному

спустошенні останнього.

Для аморфного

напівпровідника таке

пояснення неможливе, тому

що зона не спустошується.

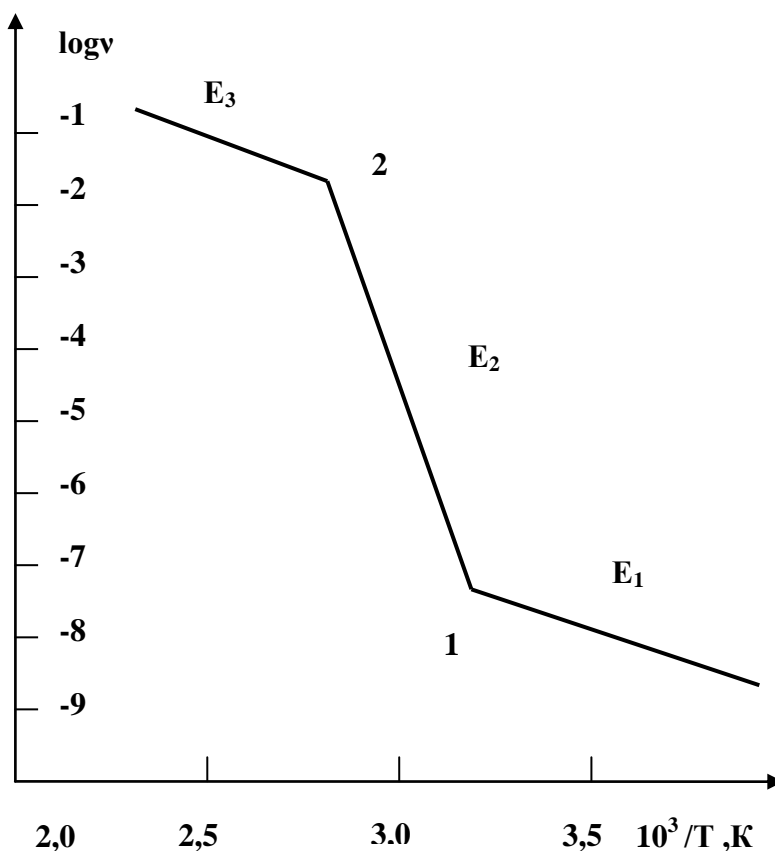


Рис.2. Температурна залежність провідності аморфного дифосфіду кадмію

Другому зламу аналогів в монокристалічній фазі немає. Природа зламів для аморфної фази криється у особливостях будови зони E_{CD} , яка складається з Δ_{CD} та δE_D з різними властивостями енергетичних рівнів. Дельта-смуга δE_D при низьких температурах буде заповнена частково, що призводить до виникнення електропровідності по станам смуги δE_D , яка буде описуватись звичайною для напівпровідників формулою [4] :

$$g_D = g_{0D} \cdot \exp\left(-\frac{E_D - E_\delta}{kT}\right), \quad \text{з рухливістю } \mu_D. \quad (1)$$

З ростом температури смуга δE_D заповнюється електронами повністю, електроперенос по ній стає неможливим. Відбувається перехід до стрибкового механізму електропереносу по станам дельта зони Δ_{CD} , що призводить до збільшення енергії активації та зламу на графіку температурної залежності електропровідності. У цьому випадку концентрацію електронів n та їх рухливість μ можна задати виразами запропонованими Моттом:

$$n = N \cdot \exp\left[-\frac{E_D - E_\delta}{kT}\right]; \quad \mu = \mu_D \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad (2)$$

Величина енергії W залежить від питомої густини енергетичних рівнів (висока γ_B , низька γ_H) та температури.

При γ_B і середніх температурах $W = E_{CD} = E_C - E_D$ електроперенос відбувається по дну зони провідності з енергією активації

$$E_2 = E_D - E_d + E_{CD} = E_C - E_d = (0,62 \div 0,73) \text{ eV}.$$

При γ_H в області середніх температур, в залежності від величини γ_H

$W = E_{CD} = E_C - E_D$ або $W = w_D$ – енергії активації електронів при їх переході із станів дельта-смуги δE_D в локалізовані стани області Δ_{CD} . У першому випадку енергія активації $E_2 = E_D - E_d + E_{CD} = E_C - E_d = (0,62 \div 0,73) \text{ eV}$, у другому – електроперенос відбувається по δE_D з рухливістю, яка експоненціально залежить від w_D і збільшує енергію активації до $E_2 = E_D - E_d + w_D = (0,43 \div 0,53) \text{ eV}$. При високих температурах δE_D спустошується настільки, що електроперенос по ній знову стає домінуючим і описується формулою (1). На графіку температурної залежності електропровідності відбувається другий злам. Таким чином при низьких та високих температурах для будь яких γ електроперенос відбувається по δE_D з енергією активації $E_1 = E_3 = E_D - E_d = (0,32 \div 0,43) \text{ eV}$.

Дослідження з ефекту Холла показали, що для зразків a-CdP₂ з γ_H і енергією активації E_2 , значення рухливості дорівнюють $0,7 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. а для зразків a-CdP₂ з γ_B і енергією активації E_3 отримано високі значення рухливості $290 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$. Перше значення у декілька разів менше за рухливість у кристалічній фазі а друге – на два порядки її перевищує (це пов'язано із зменшенням ширини зони E_{CD} відносно ширини зони провідності).

Отримані ре-зультати показують, що електроперенос в $a\text{-CdP}_2$ відбувається по делокалізованим рівням смуги δE_g у першому випадку при активаційному характері залежності рухливості (вираз 2), а у другому з рухливістю $\mu \approx \mu_D$.

В роботі також досліджувався вплив на електропровідність $a\text{-CdP}_2$ густини енергетичних рівнів та напруженості електричного поля (E, В/м). Відомо, що в монокристалах не спостерігається зміни нахилу лінійних ділянок графіка температурної залежності провідності від концентрації домішок (N). Для аморфного дифосфіду кадмію така залежність існує. Так, для великих та дуже низьких концентрацій дефектів E_2 має тільки одне значення $(0,62 \div 0,73)$ еВ.

Із зменшенням γ енергія активації має два значення $E_2 = (0,62 \div 0,73)$ еВ (при більш високих температурах) та $E_2' = (0,43 \div 0,53)$ еВ (при менших температурах). Значення енергій активації E_1, E_3 теж залежать від концентрації дефектів і лежать в інтервалі $(0,32 \div 0,43)$ еВ. Значення енергій активації E_1, E_2, E_2' та E_3 змінюються в інтервалі $0,10 \div 0,11$ еВ. Ця властивість характерна для аморфної фази і визначається умовами її утворення (в значній степені залежить від температури аморфізації).

На графіках для монокристалів також не спостерігається залежності температури точок зламу від напруженості електричного поля (E, В/м). Для аморфного дифосфіду кадмію така залежність існує.

Значення енергій активації E_1, E_2, E_3 не залежать від напруженості електричного поля (нахил лінійних ділянок не змінюється), але температури зламу на кривих температурної залежності провідності зі збільшенням напруженості поля зсуваються в бік високих температур, тобто питома провідність є функцією напруженості поля ($v = v(E)$).

Наведені електричні характеристики вказують на те, що електричні властивості речовини в аморфній фазі якісно відрізняються від властивостей монокристалічної фази. До появи якісних змін у електропровідності аморфної речовини призводять декілька факторів.

Основними із них є: перехід від відокремлених енергетичних рівнів домішкового типу до зон енергетичних рівнів власних дефектів та будова останніх.

Вказані зміни призводять до експоненціальної залежності від енергії активації не тільки концентрації а й рухливості. Тобто, в класичну формулу для питомої провідності монокристала $v_k = e \cdot \mu(T) \cdot n(T, \Delta E)$, для аморфної речовини, рухливість та концентрація носіїв входять симетрично по їх залежності від енергії активації і тому формула приймає вигляд $v_a = e \cdot \mu(T, W) \cdot n(T, \Delta E)$.

Висновки

Запропоновані модель утворення аморфної речовини і механізми електропереносу у дифосфиді кадмію дають можливість виготовляти напівпровідники із заданими електропровідністю, типом провідності та механізмами електропереносу.

Перспективою подальших досліджень у цьому напрямі є розробка технологічного процесу по створенню аморфних р-п переходів, фотоелементів та інших активних елементів з якісно відмінними характеристиками.

Список використаної літератури:

1. Завалин И.В., Потыкевич И.В., Максимов В.К., Лапшин В.Ф. Технология выращивания аморфных гетероконденсатов CdP_2 // «Химические технологии», 1978, № 2, С. 59 – 62.
2. Максимов В.К., Клименко А.П., Лапшин В.Ф., Авдонін К.В. Електронні явища переносу в шарі ультрадисперсного дифосфіду кадмію// Матеріали XXII наукової конференції країн СНД „Дисперсні системи”, Одеса, 2006, С. 32 – 40.
3. Авдонін К.В. Математична модель руху зарядженої частинки у трьохмірній кристалічній ґратці // Матеріали XXII наукової конференції країн СНД «Дисперсні системи», Одеса, 2006, С.23 – 31.
4. Бродски М. Аморфные полупроводники – М.: Мир, – 1982. – 278 с.
5. Лапшин В.Ф., Максимов В.К., Потапов А.А. Аморфний CdP_2 – перспективний матеріал для електронної техніки. Вісник КНУТД, –№6,–2009, –с.33 – 38.
6. Максимов В.К., Лапшин В.Ф. Аморфний дифосфід кадмію моделі його будови та відповідні їм енергетичні стани електронів ґратки. Матеріали XXII наукової конференції країн СНД «Дисперсні системи», Одеса, 2006, – с. 23 – 31.
7. Губанов А.И. Флуктуационные локальные уровни в аморфных полупроводниках. Физика твердого тела, 4, №10-1962, с. 2873 – 2879.
8. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. – К.: Наукова думка, – 1975, – 704 с.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2012

Разработка материала для электронной техники на основе аморфного вещества

Максимов В.К., Лапшин В.Ф., Авдонин К.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Статья посвящена проблемам материаловедения. Предложено новый полупроводниковый аморфный материал – CdP , исследовано его электропроводимость и влияние на неё удельной густоты энергетических уровней для электронов и степени их компенсации. Предложенный материал может быть использован для изготовления активных элементов электронной техники

Ключевые слова: материаловедение, аморфный материал, электроны

Amorphous CdP_2 – perspective material for electronic technology.

Махумов В.К., Лапшин В.Ф., Авдонин К.В.

Kiev National universitet technology and Design

The article is dedicated to issues of materials technology. A new semiconductive amorphous material CdP_2 is suggested, its conductivity factor is searched as well as influence of specific density of energy levels for electrons on it and its compensation. Proposed material can be used for production of active elements of electronic technology

Keywords: materials t, amorphous material, electron