

## НЕЛИНЕЙНАЯ ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ В МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЯХ РbTe С ПЕРЕСТРАИВАЮЩИМСЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ РЕЛЬЕФОМ

В. Д. Окунев\*, Н. Н. Пафомов

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины  
340114, Донецк, Украина

Поступила в редакцию 20 января 1999 г.

Исследовалось влияние электрических полей на электропроводность пленок РbTe с размерами блоков, меньшими дебаевского радиуса экранирования. С изменением температуры наблюдалась перестройка потенциального рельефа, обусловленная тепловым замытием барьеров высотой  $\varphi < kT$  и экспансией более высоких барьеров. При этом для каждого значения  $T$  устанавливаются свои пространственные ансамбли, состоящие из быстро возрастающего с температурой количества блоков, что приводит к росту высоты потенциальных барьеров с увеличением линейного размера таких ансамблей. Это определяет потенциальный рельеф в исследуемых пленках и их нелинейные свойства, которые обусловлены нелинейной перколяционной проводимостью микрокристаллической системы с межгранульными барьерами. Из сопоставления экспериментальных данных с теорией Шкловского следует, что масштаб пространственной неоднородности  $a = 3.7 \cdot 10^{-6}$  см при  $T = 4.2$  К и соответствует среднему размеру блока;  $a$  растет с температурой, достигая величины  $5 \cdot 10^{-4}$  см при  $T = 240$  К. Проведено сопоставление рассмотренного механизма электропроводности с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Сделан вывод о том, что отрицательное дифференциальное сопротивление в исследуемых структурах имеет электротермическую природу.

PACS: 73.40.-c; 73.40 Lq; 73.50.-h; 73.50 Fq

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Основные причины практически непрерывного увеличения интереса исследователей к системам с неупорядоченной структурой в последние десятилетия хорошо известны. С одной стороны, изучение микрокристаллических, нанокристаллических, гранулированных, аморфных, стеклообразных и др. подобных веществ стимулируется возможностями, которые открываются при изучении влияния неоднородностей и, как правило, связанных с ними локализованных состояний на электрические и оптические свойства таких систем [1–5]. Изучение различных аспектов влияния особенностей структуры неупорядоченных систем на локализацию электронных состояний играет важную роль в развитии физики конденсированного состояния. С другой стороны, интерес к неупорядоченным системам обусловлен успехами в области практического использования относящихся к ним материалов. Как показывает накопленный опыт, расширение спектра структурных состояний вещества уже само по себе может дать качественно новые результаты даже при работе с традиционными материалами. Наконец, в

\*E-mail: okunev@host.dipt.donetsk.ua

последнее время эта область испытывает хотя и косвенное, но достаточно сильное влияние направления, связанного с исследованием квантово-размерных эффектов в средах с коррелированным расположением кластеров с упорядоченной структурой [6–9].

Материалы с микрокристаллической структурой, представляющие самостоятельный научный интерес и имеющие устойчивые области применения, относятся к числу хорошо изученных. Считается, что теоретические модели для описания их поведения хорошо разработаны и поэтому эти объекты нередко используются в качестве модельных при изучении различных явлений в других типах неупорядоченных систем [3, 10–19]. Это может касаться моделей структуры, механизмов электропроводности или оптического поглощения и др.

При этом многие известные модели получают из сопоставления исследуемых объектов с микрокристаллическими образцами, обладающими достаточно крупными зернами, размер которых значительно превышает дебаевский радиус экранирования. И в то же время нередко наиболее важные обобщения приходится делать для случаев, относящихся к гораздо меньшим размерам зерен и, соответственно, размерам неоднородностей — там, где подобные сопоставления оказываются недостаточно обоснованными. Например, это имеет прямое отношение к аморфным и стеклообразным материалам, для моделирования структуры и свойств которых с давних пор используются микрокристаллические системы. Популярность различных микрокристаллических или кластерных моделей меняется со временем, однако потребность в их использовании здесь является достаточно стабильной.

Опыт, накопленный при исследовании эффектов, наблюдающихся в микрокристаллических пленках и в объемных образцах, полезен не только для создания новых моделей и выбора аналогов для иных видов материалов с неупорядоченной структурой. Он может также представлять интерес при исследовании структур с предельно малыми размерами активных элементов и высокой плотностью их упаковки в кристаллах с совершенным дальним порядком.

Из сведений, имеющихся в литературе по структуре и свойствам полупроводников с микрокристаллической структурой, наиболее полная информация относится к поликристаллическому кремнию. Успехи в исследовании других, в том числе и узкозонных, материалов оказываются более скромными. Появляющиеся в печати работы, посвященные, например, исследованию поликристаллических полупроводников группы  $A^{IV}B^{VI}$ , имеют, в основном, частный характер [20–25] и обычно не рассматривают общие проблемы, характерные для микрокристаллических систем. Они, как правило, содержат мало данных, показывающих связь электрофизических параметров пленок с их структурой, и не учитывают в полной мере влияния потенциального рельефа, свойственного микрокристаллическим системам, на перенос носителей заряда. Причины этого достаточно понятны. Полупроводники  $A^{IV}B^{VI}$  являются очень интересной группой материалов [26–28] и служат источником энтузиазма для нескольких поколений исследователей. В то же время из-за малой ширины запрещенной зоны основных представителей соединений этой группы и высокой концентрации собственных носителей заряда [26, 27] они считаются малоинтересными при исследовании явлений, наблюдающихся в микрокристаллических системах. Если речь идет о пленках узкозонных полупроводниковых соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$ , то здесь, как правило, к их достоинствам относится близость реализуемых параметров к параметрам соответствующих монокристаллов, а специфические проблемы, свойственные микрокристаллическим системам, обычно не рассматриваются. Более того, даже для пленок с размерами зерен

$D \sim 10^{-6}$  см малые значения высоты барьеров в РbТе и в других материалах позволяют игнорировать особенности микрокристаллических систем, обусловленные наличием областей приповерхностного пространственного заряда вблизи границ зерен. В частности, это относится к определению основных параметров пленок на основе измерений коэффициента Холла не только при комнатной, но и при более низких температурах. Например, в литературе можно встретить сообщения о том, что подвижность носителей заряда в микрокристаллических пленках РbТе с размером зерен  $D \simeq 250 \text{ \AA}$  при  $T = 77 \text{ K}$  близка к подвижности носителей в лучших монокристаллических образцах [29], хотя заведомо известно, что в них длина свободного пробега носителей заряда значительно превышает средний размер зерен. При наличии явной зависимости электронных свойств пленок от размера зерен [30, 31] следует осторожнее относиться к интерпретации подобных результатов.

Что касается нелинейной проводимости таких объектов, не говоря уже о возможности наблюдения отрицательного дифференциального сопротивления, то данная группа материалов не вызывает у исследователей практически никакого интереса, и этой проблеме посвящено весьма ограниченное количество работ [32–35]. В то же время очевидно, что узкозонные полупроводники могут оказаться полезными в этом плане при измерениях в области низких температур, где с широкозонными материалами работать трудно и где для таких объектов существуют жесткие ограничения по параметрам и используемым методикам.

Теоретические модели, как правило, относятся к микрокристаллическим образцам, у которых размер зерна существенно превышает дебаевский радиус экранирования [36]. В объеме таких зерен напряженность внутреннего электрического поля равна нулю, а концентрация свободных носителей заряда совпадает с концентрацией носителей в монокристалле, имеющем аналогичную концентрацию примесей. В то же время, как уже отмечалось, нередко приходится иметь дело с поликристаллическими образцами, обладающими гораздо меньшими размерами зерен, когда использование результатов, полученных для систем с крупными зернами, может оказаться не только недостаточно обоснованным, но и, в принципе, неверным.

В данной работе приводятся результаты исследований нелинейной проводимости микрокристаллических пленок РbТе на стеклянных подложках при низких температурах с размерами неоднородностей, меньшими дебаевского радиуса экранирования; обсуждаются возможные механизмы нелинейных свойств и отрицательного дифференциального сопротивления изучаемых образцов.

## 2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Поликристаллические слои РbТе на стеклянных подложках отличаются большим разнообразием свойств и наблюдающихся эффектов, что обусловлено, в первую очередь, возможностью изменений среднего размера зерен на 4–5 порядков [30, 31, 37]. Электронные свойства образцов при этом связаны непосредственно со структурой пленок. Классические и квантовые размерные эффекты, наблюдающиеся при исследовании электропроводности таких структур, представляют интерес не только для физики микрокристаллических систем, но и для конкретных практических разработок. Что касается технологии, то воспроизведение этих результатов не вызывает затруднений: достаточно обеспечить заданные температуру и скорость роста. Не следует также забывать

о значительной роли, которую играет толщина пленок, поскольку структура микрокристаллических слоев РbТе, а следовательно, и свойства образцов в значительной мере определяются упругими напряжениями на границе раздела, которые, в свою очередь, связаны со степенью рассогласования параметров решеток контактирующих материалов и толщиной пленок.

Исследуемые в настоящей работе поликристаллические пленки РbТе выращивались методом катодного распыления мишени стехиометрического состава на постоянном токе в атмосфере аргона при осаждении распыляемого материала на подложки из покровного стекла толщиной около 100 мкм. Скорость роста пленок поддерживалась постоянной и составляла около 4 Å/с. В качестве мишени использовался цилиндр высотой 0.2 см и диаметром 2 см, вырезанный из слитка монокристаллического РbТе дырочного типа проводимости с удельным сопротивлением при комнатной температуре около 0.1 Ом·см. Плотность тока на мишени составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>; мощность, рассеиваемая мишенью, — 6 Вт. Мишень охлаждалась жидким азотом; температура роста (подложек) поддерживалась вблизи комнатной температуры, составляя  $293 \pm 2$  К. В качестве омических контактов использовались напыленные пленочные электроды из сплава Pt<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>, полученные при совместном распылении платины и молибдена, которые обеспечивали линейность вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленок с малыми ( $D < 10^{-4}$  см) размерами зерен. Все электрические измерения проводились на постоянном токе; тип проводимости пленок определялся методом термоэдс. Структурное состояние образцов контролировалось рентгеновским методом: анализировалась дифракционная картина, полученная на рентгенограммах в камере Дебая.

Поликристаллические слои РbТе, выращенные на стеклянных подложках, оказываются структурно неравновесными [30, 31], а их параметры могут существенно изменяться при хранении в обычных условиях (отжиг при комнатной температуре). Наблюдающиеся при старении структурные превращения обусловлены двумя основными факторами: стремлением поликристаллической системы к уменьшению своей поверхностной энергии (этого можно достичь увеличением размера зерен) и конкурирующим процессом, связанным с существованием упругих напряжений благодаря наличию границы раздела пленка-подложка. При этом направление структурных изменений зависит от среднего размера зерна  $D$  в исходных пленках, который, в свою очередь, определяется температурой роста и толщиной выращиваемых слоев [31]. Если  $D < 10^{-6}$  см, то происходит укрупнение зерен. При  $D > 10^{-6}$  см наблюдается явление фрагментации, заключающееся в разделении крупных кристаллитов на блоки. В результате независимо от толщины пленок и среднего начального значения  $D$  размер зерен (блоков) в процессе старения стремится к значению  $D^* \simeq 10^{-6}$  см. При этом оказывается, что параметр элементарной ячейки в слоях с  $D \simeq 10^{-6}$  см соответствует параметру решетки монокристаллического РbТе [37].

В пленках с размерами зерен  $D > 10^{-6}$  см электрические свойства образцов обусловлены, главным образом, процессами рассеяния носителей заряда на границах зерен. Некоторые конкретные механизмы рассеяния на поверхности кристалла рассмотрены в [38]. При  $D < 10^{-6}$  см суммарная поверхность зерен, содержащихся в единице объема,  $S \sim 1/D$ , а следовательно, и плотность локализованных состояний на их границах,  $N_s = \gamma/D$ , достаточна велика ( $N_s \simeq 8 \cdot 10^{20}$  при  $D = 1 \cdot 10^{-6}$  и  $N_s \simeq 4 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>·эВ<sup>-1</sup> при  $D = 2 \cdot 10^{-7}$  см [30]), и в таких образцах при низких температурах наблюдается прыжковая проводимость с участием этих состояний, которую можно интерпретировать как проводимость по границам зерен. В интервале 4.2 К <  $T$  < 50 К реализуется прыж-

ковая проводимость с переменной длиной прыжка, а в диапазоне  $50 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$  — прыжковая проводимость между ближайшими соседями с постоянной энергией активации [30]. При  $D \sim 10^{-7}$  см наблюдается зависимость параметра решетки и ширины запрещенной зоны от среднего размера зерна [30, 37].

При измерениях электропроводности для большей части пленок микронной и субмикронной толщины ( $d < 5$  мкм) выполнялся закон Ома или же отклонения вольт-амперных характеристик образцов от линейности были слабыми. Вольт-амперные характеристики мелкокристаллических пленок были линейными в широких интервалах изменения температуры и напряженности электрического поля. Заметная нелинейная проводимость наблюдалась только в крупнокристаллических образцах с размерами зерен  $D > 10^{-4}$  см и при температурах ниже 300 К. Подобную структуру и соответствующие свойства можно было воспроизвести лишь в достаточно толстых ( $d = 7\text{--}10$  мкм) пленках. Из-за заметной анизотропии роста средний размер зерна для таких образцов всегда хотя бы в несколько раз превышал толщину слоев с поликристаллической структурой [31].

В соответствии с анализом первых результатов исследований нелинейной проводимости изучаемых мелкокристаллических слоев РbТе в общих чертах уже было ясно, что нелинейные свойства крупнокристаллических пленок связаны с существованием потенциальных барьеров на границах зерен, однако конкретный механизм этого явления долгое время оставался непонятным. И лишь детальные исследования электрических свойств образцов при низких температурах, осуществляемые регулярно в течение пяти лет и относящиеся к различным структурным состояниям мелкокристаллических пленок РbТе, позволили прояснить эту ситуацию.

Результаты этих измерений всегда свидетельствовали о том, что с понижением температуры ВАХ крупнокристаллических образцов с  $D = (2\text{--}5) \cdot 10^{-3}$  см являются нелинейными. Критическая напряженность электрического поля, при которой начинала наблюдаться нелинейная зависимость тока от напряжения, уменьшалась с понижением температуры и оказывалась весьма низкой. Например, в свежеприготовленных пленках при  $T \simeq 80$  К нелинейная проводимость наблюдалась уже в полях выше 50 В/см. Дальнейшее повышение напряженности электрического поля приводило к появлению на ВАХ образцов участков стабильного отрицательного дифференциального сопротивления  $S$ -типа, но это, к сожалению, сопровождалось значительными и к тому же имеющими необратимый характер гистерезисными явлениями на зависимостях тока от напряжения. С помощью рентгеноструктурных исследований было установлено, что наличие гистерезиса на ВАХ образцов обусловлено необратимыми изменениями структуры пленок, связанными с их фрагментацией [31], т.е. разделением крупных зерен на более мелкие. Это деление, стимулированное преимущественно напряжениями на границе раздела пленка — подложка, приводит в конце концов к тому, что каждое исходное зерно делится на  $10^6\text{--}10^7$  блоков с размерами порядка  $10^{-6}$  см и достаточно совершенными границами раздела. Из-за изменения параметров пленок в процессе старения и невозможности провести корректные измерения характеристик свежеприготовленных образцов мы были вынуждены откладывать изучение их поведения в сильных электрических полях до тех пор, пока необратимых изменений их параметров при измерениях в области умеренных токов уже не наблюдалось.

Для измерений были взяты поликристаллические пленки с дырочной проводимостью (в объеме крупных зерен равновесная концентрация дырок  $p_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [30]) толщиной 7–10 мкм, выращенные на стеклянных подложках при комнатной температу-

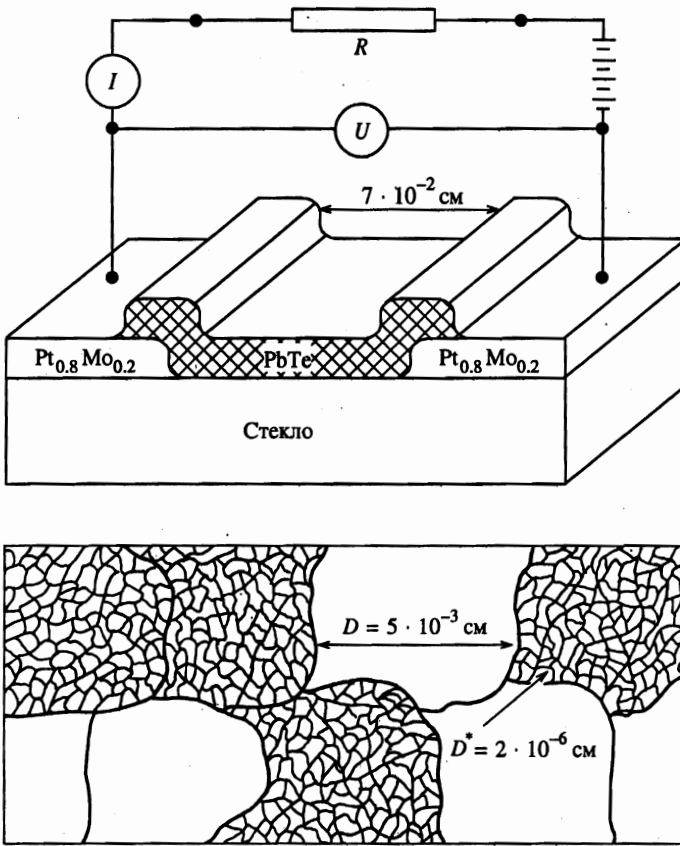


Рис. 1. Геометрия микрокристаллических образцов РbТе с S-образными ВАХ и схема измерений

ре; средний размер зерна в свежеприготовленных образцах составлял  $(2-5) \cdot 10^{-3}$  см [31]. Отклонения ВАХ диодов, изготовленных из таких пленок, от закона Ома проявлялись наиболее отчетливо. Использовались образцы со следующей геометрией: длина составляла 0.07 см, площадь поперечного сечения  $(4.2-5.5) \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup> с контактами, как и в работах [30, 31], в виде пленочных электродов, изготовленных распылением сплава Pt<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>.

Приведенные рисунки относятся к образцам, полученным из пленки толщиной 9 мкм; средний размер зерна в свежеприготовленной пленке  $D = 5 \cdot 10^{-3}$  см, что в 5.5 раз больше толщины поликристаллического слоя [31]; в соответствии с данными рентгеноструктурных исследований средний размер блоков  $D^*$  в образцах после старения в течение около трех лет (отжиг при комнатной температуре в естественных условиях, являющийся причиной измельчения зерен) составлял около  $2 \cdot 10^{-6}$  см. Схематически геометрия образцов и методика измерений приведены на рис. 1.

Ранее нами было показано, что электрические свойства поликристаллических слоев РbТе в слабых электрических полях тесным образом связаны с их потенциальным рельефом, а тот, в свою очередь, — с особенностями структуры и, главным образом,

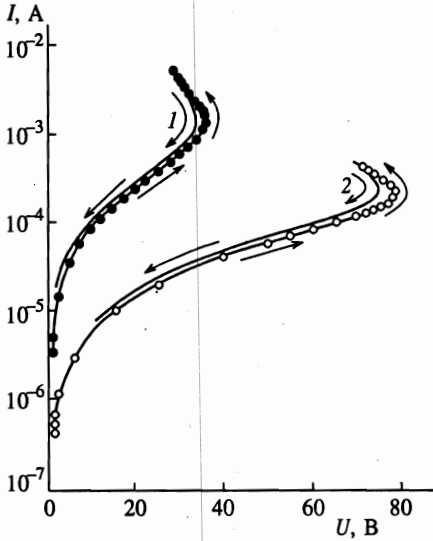


Рис. 2. ВАХ ( $T = 77$  К) пленочного образца РbТе спустя 11 месяцев (кривые 1) и 33 месяца (кривые 2) после приготовления пленки. Толщина пленки  $9 \cdot 10^{-4}$  см; расстояние между электродами  $7 \cdot 10^{-2}$  см; площадь поперечного сечения  $5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>

со средним размером зерен [30]. Пожалуй, в еще большей степени это относится к нелинейной проводимости. Нельзя было не обратить внимание на то, что ВАХ диодов, изготовленных из крупнокристаллических пленок для исследования их поведения в сильных электрических полях, самым непосредственным образом связаны с изменениями структуры пленок при их старении. Явление фрагментации (напомним еще раз, что под этим подразумевается разделение крупных кристаллитов на мелкие блоки), сопровождающееся появлением новых границ и увеличением количества потенциальных барьеров на пути носителей заряда, вызывает существенный рост порогового напряжения  $U_t$  ( $U_t$  определяется в точке срыва, где дифференциальное сопротивление  $dU/dI = 0$ ) и снижение порогового тока  $I_t$ ; при этом пороговая мощность  $W_t = U_t I_t$  уменьшается. Для некоторых образцов наблюдалось уменьшение  $W_t$  в несколько раз. Это отчетливо видно из данных, представленных на рис. 2.

В принципе, контрольные измерения, осуществлявшиеся в процессе старения пленок, показывали, что связь ВАХ образцов с потенциальным рельефом, определяющимся структурой пленок и изменяющимся при их старении, является достаточно очевидной. Уже через 6–8 месяцев после приготовления пленок можно было без особых проблем получить ВАХ образцов с участками стабильного отрицательного дифференциального сопротивления. Со временем, по мере уменьшения среднего размера блоков и увеличения количества границ, наблюдался непрерывный рост сопротивления образцов, сопровождавшийся уменьшением порогового тока и ростом порогового напряжения; пороговая мощность при этом (для фиксированной температуры) уменьшалась. Два из таких состояний приведены на рис. 2. Если ВАХ образцов снимать при достаточно больших сопротивлениях нагрузки, т. е. в режимах, близких к режиму генератора тока, то гистерезисные явления, наблюдающиеся при прямом ходе и обратном, малы (кривые 1 и 2, рис. 2) или же вообще практически не наблюдаются. Отсутствовали также и какие-либо признаки формирования шнуров тока.

При больших токах за участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением следует далее участок с положительным дифференциальным сопротивлением. По-

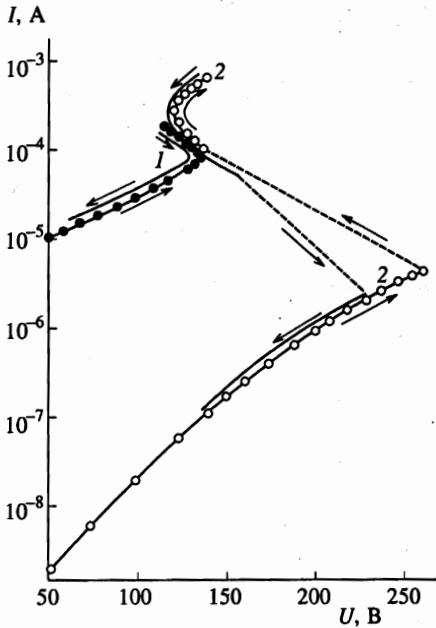


Рис. 3. ВАХ ( $T = 25$  К) до (кривые 1) и после (кривые 2) нескольких циклов измерений при больших токах

явление этого участка не следует рассматривать как нечто необычное, поскольку его наличие предсказывается даже теорией чисто теплового пробоя [39]. Однако большие токи, способствующие дальнейшему развитию явления фрагментации, приводили к необратимым изменениям ВАХ, к росту  $U_t$  и к снижению  $I_t$ . На рис. 3 (кривая 2) приведена ВАХ ( $T = 25$  К) того же самого образца, к которому относятся кривые на рис. 2, но уже после нескольких циклов измерений при больших токах. Исходное состояние до измерений при больших токах, соответствующее ВАХ 2 на рис. 2, полученной при  $T = 77$  К, представлено кривой 1. Изменения параметров ВАХ, как видно, оказываются существенными. В связи с этим при измерениях в области токов выше пороговых мы обычно ограничивались относительно небольшими токами через образец, не доходя до участка с положительным дифференциальным сопротивлением.

С уменьшением величины сопротивления нагрузки, соединенной последовательно с источником питания и образцом, наблюдается эффект переключения (из высокоомного состояния в низкоомное и при уменьшении тока через образец — обратно) по линии нагрузки. Гистерезисные явления в этом случае становятся существенно более заметными (рис. 3, кривая 2).

### 3. ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ИХ НЕЛИНЕЙНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ДОПОРОГОВОЙ ОБЛАСТИ

Состояние, соответствующее кривой 2 на рис. 2, является уже достаточно стабильным и позволяет провести полный цикл исследований влияния электрических полей на электропроводность пленок. Серия статических ВАХ образца, измеренных при различных температурах и соответствующих данному структурному состоянию, когда парамет-



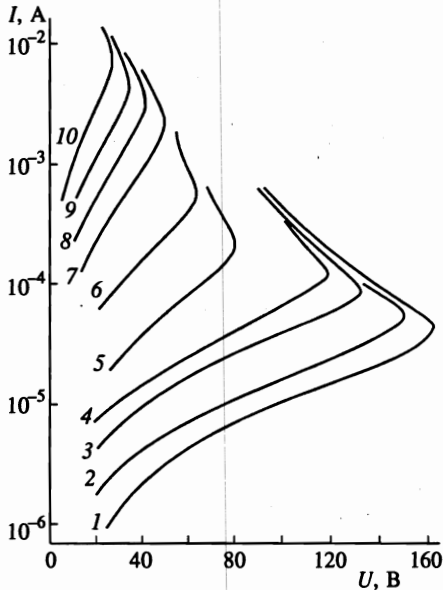


Рис. 4. ВАХ пленочного образца RbTe после старения в течение 33 месяцев при комнатной температуре при различных температурах измерений: кривая 1 — 8 К, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 77, 6 — 100, 7 — 140, 8 — 170, 9 — 200, 10 — 240

ры пленки при обычных условиях хранения практически не меняются со временем, представлена на рис. 4. При температурах ниже 250 К выявляются участки стабильного отрицательного дифференциального сопротивления. Во всем исследуемом температурном интервале вплоть до  $T = 4.2$  К не наблюдается каких-либо признаков формирования шнуров тока. При работе в области умеренных токов практически отсутствуют и гистерезисные явления. В области  $T > 77$  К наблюдается резкое увеличение порогового тока, а участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением становятся все менее заметными с ростом температуры. Абсолютное значение производной  $dV/dI$  быстро уменьшается с увеличением  $T$ , и при  $T > 250$  К развитие отрицательного дифференциального сопротивления вообще подавляется.

Допороговые ВАХ при температурах ниже 250 К существенно нелинейны. Имеющийся опыт в исследовании поликристаллических полупроводников говорит о том, что наиболее вероятные механизмы нелинейности следует связывать с наличием потенциальных барьеров на границах зерен (блоков). Однако в отличие от широкозонных полупроводников с микрокристаллической структурой, для узкозонных материалов и к тому же с малыми размерами блоков, прямая связь величины электропроводности с наличием потенциальных барьеров на границах неоднородностей является не слишком очевидной и требует пояснений.

В соответствии с теорией эффективной среды электропроводность поликристаллических пленок как в слабых, так и в сильных электрических полях определяется суммой двух составляющих:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_G, \quad (1)$$

где  $\sigma_H$  — электропроводность по границам зерен и  $\sigma_G$  — при барьерном механизме переноса. Вообще говоря,  $\sigma_H$  может быть также суммой двух составляющих — прыжковой и зонной при наличии низкоомных прослоек на границах зерен [28]. Последний

механизм мы здесь не рассматриваем, так как в исследуемых пленках он не наблюдается.

Поскольку потенциальные барьеры для электронов или дырок возникают вследствие локализации последних на границах зерен, то свободных носителей заряда на границах нет, и  $\sigma_H$  в этом случае, очевидно, обусловлена прыжковой проводимостью с участием локализованных состояний. Средняя длина прыжка для случая прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка является функцией температуры [3, 5]:

$$l(T) = \alpha^{-1} \xi(T) = \alpha^{-1} (T_0/T)^{1/4}, \quad (2)$$

где  $T_0$  — хорошо известный параметр в законе Мотта и  $\alpha^{-1}$  — радиус локализованных состояний. С учетом возможных значений для  $\alpha^{-1}$  и  $T_0$  [30] получаем, что средняя длина прыжка в исследуемых пленках не превышает 80 Å. Следовательно, в соответствии с результатами, описанными в [30], в пленках с размерами зерен более  $10^{-6}$  см прыжковой проводимостью можно пренебречь, и механизм нелинейности ВАХ следует искать в существовании межкристаллитных потенциальных барьеров на границах зерен (блоков).

При теоретическом исследовании явлений на границах обычно рассматривают контакт полупроводника с полупроводником [40–44], который представляет собой фактически два включенных навстречу друг другу барьера Шоттки [36, 45]. При построении теории, удовлетворительно описывающей электропроводность поликристаллических полупроводников с размерами зерен, существенно превышающими дебаевский радиус экранирования  $L_D = (kT\chi\chi_0/q^2\rho_0)^{1/2}$ , где  $\chi$  — диэлектрическая проницаемость,  $\chi_0$  — электрическая постоянная и  $q$  — заряд электрона, в слабых электрических полях они рассматриваются как совокупность одинаковых по свойствам межкристаллических барьеров (бикристаллов). Следует отметить, что переход от бикристалла к поликристаллическому материалу в этом случае по сути не меняет полученных результатов. Как показывает многолетний опыт экспериментальных исследований, при работе в слабых электрических полях это вполне допустимо. При этом в расчетах фигурирует некая средняя высота барьера  $\varphi$ .

Однако ситуация коренным образом меняется при исследовании поведения микрокристаллических образцов в сильных электрических полях. И здесь уже неоднородный характер поликристаллической системы, обусловленный, в первую очередь, наличием разброса высоты барьеров на границах зерен, может значительно изменить полученные соотношения. Разброс высоты барьеров связан с изменением формы и размера микрокристаллитов, их взаимной ориентации и степени заполнения локализованных состояний на границах зерен. Как было показано в ряде теоретических и экспериментальных работ [46–51], случайный характер потенциального рельефа неоднородных полупроводников может привести к принципиально новому эффекту — нелинейной перколяционной электропроводности в сильных электрических полях. Следует отметить, что в работе [51] нелинейная перколяционная проводимость экспериментально наблюдалась в фоточувствительных слоях PbS — материале, также принадлежащем группе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ , со свойствами близкими к свойствам PbTe. Однако, в отличие от обсуждаемых результатов, данные, приведенные в [51], относятся к обычным поликристаллическим образцам с зернами микронных размеров.

Этот эффект заключается в том, что в случайно неоднородной системе отклонение от закона Ома наступает существенно раньше по сравнению с системой с более или менее периодическими изменениями потенциала одинаковой амплитуды. Кроме того,

при общем внешнем сходстве функциональной зависимости тока от напряжения для эффекта Шоттки и для нелинейной перколяционной проводимости нелинейность ВАХ в последнем случае гораздо выше по сравнению с ВАХ однородного образца с барьером Шоттки, поскольку для неоднородных образцов локальное значение напряженности электрического поля может быть существенно выше по сравнению с ее средним измеряемым в реальных условиях значением.

Поведение одиночного барьера в сильных электрических полях, как известно, во многом определяется эффектом Шоттки. В соответствии с теорией эффекта Шоттки, обусловленного снижением потенциального барьера в электрическом поле [36], ток через образец

$$I = AT^2 \exp(-\varphi/kT) \exp \left[ (q^3/4\pi\chi\chi_0)^{1/2} F^{1/2}/kT \right], \quad (3)$$

где  $A$  — постоянная Ричардсона,  $\varphi$  — высота барьера и  $F$  — напряженность электрического поля. Однако результаты экспериментальных исследований свидетельствовали о том, что коэффициент нелинейности неоднородной поликристаллической системы может более чем на порядок превышать значение коэффициента  $\beta = (q^3/4\pi\chi\chi_0)^{1/2}$  в формуле (3) или же коэффициента Пула—Френкеля  $\beta = (q^3/\pi\chi\chi_0)^{1/2}$  [50].

В соответствии с основополагающей работой Шкловского [47] ток в случайно неоднородной системе

$$I = I_0 \exp \left[ (CqFaV_0^\nu)^{1/(1+\nu)}/kT \right], \quad (4)$$

где  $V_0$  — амплитуда флуктуаций потенциального рельефа,  $\nu \approx 0.9$  и  $C = 0.25$ ;  $a$  — масштаб пространственной неоднородности.

Соотношение (4) справедливо в интервале электрических полей, определяемом неравенством  $V_0 \gg qFa \gg kT(kT/V_0)^\nu$ . Должно выполняться и условие  $V_0 \gg kT$ . Если критический индекс  $\nu$  заменить единицей, то (4) можно переписать в виде

$$I = I_0 \exp(\beta F^{1/2}/kT), \quad (5)$$

где  $\beta = (CqaV_0)^{1/2}$ . Впоследствии эта теория была развита непосредственно для микрокристаллических систем с межгранульными барьерами [46, 48]. Авторы работ [46, 48], подтвердив справедливость основных положений и выводов Шкловского, тем не менее считают, что полученные ими соотношения лучше описывают поведение поликристаллических полупроводников в сильных электрических полях. Однако, несмотря на содержащуюся в работах [46, 48] критику результатов Шкловского, относящуюся к возможности их непосредственного использования для описания поведения неоднородной поликристаллической системы в сильных электрических полях, при сопоставлении теории с экспериментом мы были вынуждены ограничиться работой Шкловского, что обусловлено не только ее наглядностью и очевидными преимуществами, связанными с обработкой экспериментальных данных. Расчеты, приведенные в работах [46, 48], предполагали выполнение условия  $L_D \ll a$ . Для наших образцов это условие заведомо не выполняется: величина дебаевского радиуса экранирования даже при  $T = 4.2$  К составляет  $7 \cdot 10^{-6}$  см, превышая в 3 раза средний размер блока. Теория Шкловского [47], не содержащая столь жестких требований к характеру потенциального рельефа, является, на наш взгляд, более универсальной. В соответствии с выводами работы [49] сравнение теории с экспериментом проводилось в области достаточно сильных электрических полей.

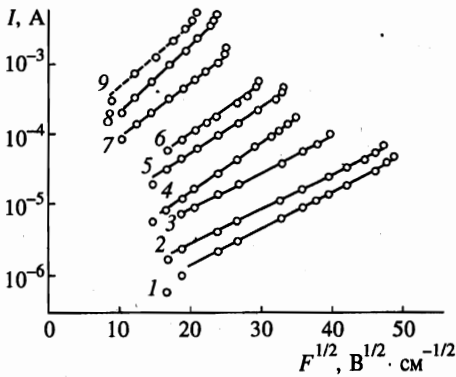


Рис. 5

Рис. 5. Допороговые участки ВАХ диода при различных температурах: кривая 1 — 8 К, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 77, 5 — 90, 6 — 100, 7 — 150, 8 — 200, 9 — 240 К

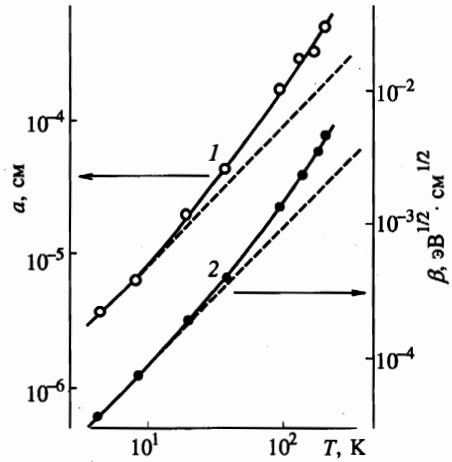


Рис. 6

Рис. 6. Температурные зависимости масштаба пространственной неоднородности  $a$  (1) и коэффициента нелинейности  $\beta$  (2)

Как и предсказывает теория, ВАХ образцов anomalно рано отклоняются от закона Ома. Критические значения  $F$  при этом составляют 0.3 В/см для  $T = 4.2$  К, 0.7 В/см для  $T = 15$  К и около 5 В/см для  $T = 77$  К. Следует напомнить, что в свежеприготовленных образцах эти значения были на один-два порядка выше, что обусловлено усилением неоднородности микрокристаллических пленок в процессе их фрагментации, связанной с разделением крупных зерен на более мелкие блоки.

ВАХ исследованных образцов в области, где их электропроводность зависит от напряженности электрического поля, в широком температурном интервале действительно соответствуют зависимости вида  $\ln I \sim F^{1/2}$  (рис. 5). При этом участки ВАХ, согласующиеся с теорией нелинейной перколяционной проводимости, как видно из данных на рис. 5, смещаются в сторону более высоких электрических полей с понижением температуры. Отклонение экспериментальных значений  $I = I(F^{1/2})$  от теоретической зависимости (5) обусловлено наличием омических участков в слабых полях и развитием отрицательного дифференциального сопротивления в сильных электрических полях. Экспериментальные значения коэффициента  $\beta$  в соответствии с выводами теории при низких температурах в 5–7 раз выше расчетного значения, возможного в случае эффекта Пула—Френкеля ( $(1.0\text{--}1.9) \cdot 10^{-5}$  эВ<sup>1/2</sup>·см<sup>1/2</sup> в интервале температур 4.2–300 К); с повышением температуры вследствие быстрого увеличения  $\beta$  с температурой это различие возрастает более чем на два порядка (рис. 6, кривая 2).

Среднюю высоту барьеров  $\varphi$ , определяющих электропроводность микрокристаллической среды при данной температуре, а следовательно, и величину  $V_0$  в формуле (5), примерно соответствующую значению  $\varphi$ , можно определить из температурной зависимости электропроводности  $\sigma$  в слабых электрических полях, представленной на рис. 7,

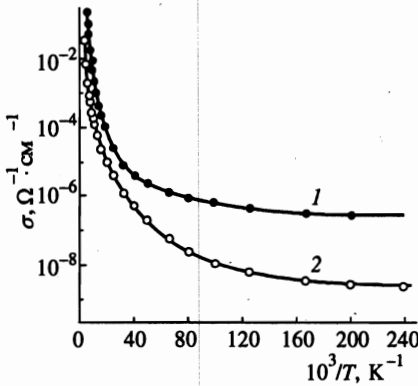


Рис. 7

Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности микрокристаллической пленки РbТе в слабом электрическом поле спустя 8 месяцев (кривая 1) и 33 месяца (кривая 2) после приготовления

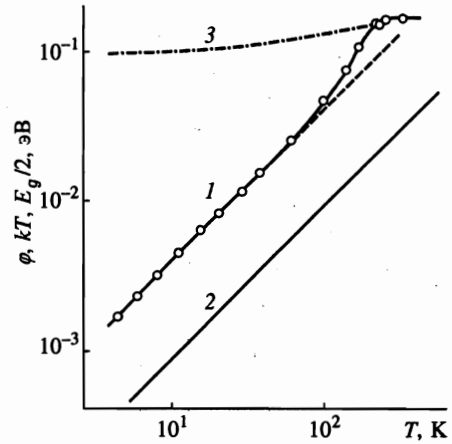


Рис. 8

Рис. 8. Температурная зависимость средней высоты межкристаллитных барьеров  $\varphi$  — кривая 1,  $kT$  — 2,  $E_g/2$  — 3

полагая

$$\sigma \sim \exp(-\varphi/kT). \tag{6}$$

Особенности электропроводности сильно неоднородных сред рассмотрены в [5]. В рамках основных представлений теории протекания  $\varphi$  характеризует среднюю высоту барьеров, формирующих критическую подсетку в рассматриваемой случайно неоднородной среде. Влиянием собственной проводимости при низких температурах можно пренебречь [30, 31]. Это также хорошо видно из данных, приведенных на рис. 8, при сопоставлении поведения  $\varphi = \varphi(T)$  с температурной зависимостью оптической ширины запрещенной зоны. Прыжковая проводимость в этих образцах не наблюдается. Последняя особенность хорошо иллюстрируется кривыми, представленными на рис. 7: электропроводность исследуемых образцов уменьшается в процессе старения во всем изучаемом температурном интервале, в то время как прыжковая проводимость с уменьшением среднего размера блоков  $D^*$  должна увеличиваться по закону  $\sigma \sim \exp(-D^{*1/3})$  [30].

Из зависимости  $\varphi$  от  $T$ , приведенной на рис. 8 (кривая 1), видно, что высота барьера почти линейно увеличивается с  $T$  при низких температурах:

$$\varphi \sim T^t, \tag{7}$$

где  $t \approx 0.96-0.97$ , а при высоких (при  $T \geq 240$  К)  $\varphi = \varphi(T)$  имеет характер насыщения. При  $T > 240$  К температурная зависимость электропроводности, очевидно, обусловлена температурной зависимостью собственной проводимости.

Влияние барьеров Шоттки, образующихся при контакте металлов с монокристаллическим РbТе, сказывается на электропроводности образцов до несколько более высоких

температур. В работе [52] детально исследовались свойства контактов монокристаллических образцов РbТе *n*- и *p*-типов с различными металлами (In, Cu, Ag, Au). При этом было показано, что высота барьера Шоттки не зависит от величины работ выхода металлов и изменяется в пределах 0.175–0.200 эВ, что составляет 0.5–0.6 от значения  $E_g$  в РbТе при комнатной температуре. При понижении температуры высота барьера соответственно уменьшалась в связи с уменьшением ширины запрещенной зоны.

#### 4. МЕХАНИЗМ ПЕРЕСТРОЙКИ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО РЕЛЬЕФА С ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗЦОВ

Полагая  $V_0 = \varphi$  и зная  $\beta$ , можно в соответствии с (5) найти масштаб пространственной неоднородности  $a$ . При  $T = 4.2$  К значение  $a$  составляет  $3.7 \cdot 10^{-6}$  см, что еще значительно превышает возможную длину туннелирования носителей заряда в РbТе. Величина  $a = 3.7 \cdot 10^{-6}$  см уже близка к среднему размеру блоков  $D^* = 2 \cdot 10^{-6}$  см, определенному с помощью рентгеноструктурных исследований [31], и указывает на правомерность использования теории Шкловского [47] для описания наших результатов. Неравенство  $V_0 \gg qFa \gg kT(kT/V_0)^\nu$  во всем исследуемом диапазоне температур хорошо выполняется.

Однако здесь возникает довольно неожиданная, на первый взгляд, ситуация, обусловленная увеличением  $a$  с температурой. Так, например, уже при 8 К величина  $a$  растет до  $6.4 \cdot 10^{-6}$  см, достигая при 240 К значения  $5 \cdot 10^{-4}$  см. Зависимость  $a$  от  $T$  приведена на рис. 6 (кривая 1). Причина такого поведения системы обусловлена наличием связи между величиной потенциала  $\varphi$  и масштабом неоднородности  $a$ . Связь потенциала с масштабом неоднородности, по-видимому, является характерным явлением для любых систем мезоскопического масштаба, когда последний меняется от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Эта ситуация остается принципиально не зависящей от конкретного типа структур, идет ли речь о нанокристаллах или же о системах квантовых точек [9].

Следует отметить, что представленные результаты дают возможность для пленок с любым размером зерен (блоков) или масштабом неоднородности определить температуру, выше которой электропроводность образцов не будет зависеть от напряженности электрического поля.

Если размер зерна достаточно велик и выполняется условие  $D \gg L_D$ , то решением уравнения Пуассона для одномерного случая

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{q}{\chi\chi_0} N_A \quad (8)$$

является [36]

$$V(x) = -\frac{qN_A}{\chi\chi_0} \left( Wx - \frac{1}{2}x^2 \right) - \varphi_{bp}, \quad (9)$$

где  $V(x)$  — потенциал,  $\varphi_{bp}$  — высота потенциального барьера,  $W$  — ширина слоя пространственного заряда,  $N_A$  — концентрация акцепторов и  $x$  — координата. Эта ситуация изображена на рис. 9а. Рассматривается, как и в нашем конкретном случае, полупроводник *p*-типа. На зонной энергетической диаграмме, изображенной на рис. 9а

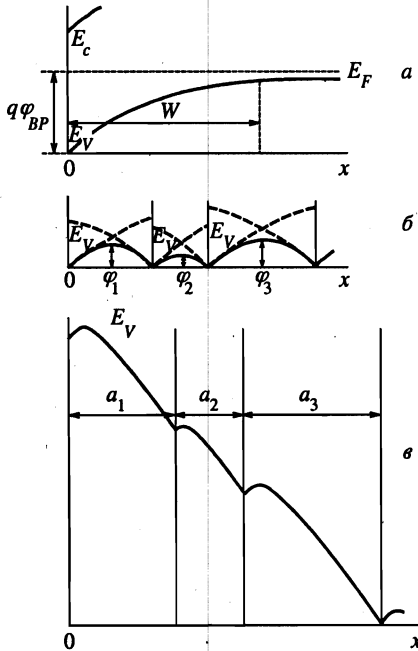


Рис. 9. Зонные энергетические диаграммы поликристаллического полупроводника p-типа: а —  $a \gg W$ , б —  $a < W$ , в — то же, что и б, но в сильном электрическом поле

в условиях термодинамического равновесия,  $E_F$  — энергия Ферми,  $E_c$  — энергия, соответствующая дну зоны проводимости, и  $E_v$  — энергия, соответствующая потолку валентной зоны. Если масштаб пространственной неоднородности  $a$  мал и вторая граница при  $x = a$  не влияет на распределение потенциала, то из (9) для случая  $a \ll W$  получаем

$$V(a) \simeq -\frac{qN_A}{\chi\chi_0}Wa - \varphi_{bp}. \tag{10}$$

Высота потенциального барьера

$$\varphi(0) = -\varphi_{bp} - V(a) \simeq \frac{qN_A}{\chi\chi_0}Wa \tag{11}$$

в этом случае пропорциональна  $a$ . Если учитывать наличие симметричного барьера при  $x = a$  (рис. 9б), то решение уравнения Пуассона (8) необходимо брать в виде

$$V(x) = -\frac{qN_A}{\chi\chi_0} \left[ Wx - \frac{1}{2}x^2 \right] - \frac{qN_A}{\chi\chi_0} \left[ W(a-x) - \frac{1}{2}(a-x)^2 \right] - \varphi_{bp}. \tag{12}$$

Для высоты потенциального барьера получаем выражение, отличающееся от (11):

$$\varphi(0) = \varphi(a) = V(0) - V\left(\frac{a}{2}\right) = V(a) - V\left(\frac{a}{2}\right) = \frac{qN_A}{\chi\chi_0} \frac{a^2}{4}. \tag{13}$$

Аналогичный результат был получен в работе [41], в которой зерно аппроксимировалось сферой радиусом  $r_0$ . Пространственный заряд сосредоточен в слое от  $r_1 < r_0$  до  $r_0$ , т. е. величина  $r_0 - r_1$  имеет смысл длины экранирования. Высота потенциального барьера

определяется соотношением

$$\varphi(r_0) = \frac{2\pi q N_A}{3\chi\chi_0} \left( r_0^2 + \frac{2r_1^3}{r_0} - 3r_1^2 \right). \quad (14)$$

При  $r_1 = 0$  имеем, как и в (13), квадратичную зависимость высоты потенциального барьера от размера зерна:

$$\varphi(r_0) = \frac{2\pi q N_A}{3\chi\chi_0} r_0^2. \quad (15)$$

Однако, как видно из данных на рис. 10, во всем интервале изменения  $a$  связь между высотой потенциального барьера и масштабом пространственной неоднородности близка к линейной зависимости, которую можно аппроксимировать степенной функцией вида

$$\varphi \sim a^\eta, \quad (16)$$

где  $\eta \simeq 0.94$ . Высота барьера определяется масштабом неоднородности  $a = a(T)$  и, как это следует из данных, представленных на рис. 8, является функцией температуры. Очевидно, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  не может служить причиной появления зависимости (16) с  $\eta \simeq 1$ . Наоборот, учитывая, что  $E_g$  в RbTe растет с увеличением температуры [27, 53], скорее следует ожидать реализации соотношения (16) с  $\eta > 2$ . Причину можно понять, если учесть, что все измерения параметров образцов проводились в сильных электрических полях. Это хорошо видно для одномерного случая (рис. 9в). В электрическом поле распределение потенциала сильно искажается по сравнению с равновесным в пользу одного из барьеров. Так, если, например, рассматривать неоднородность размером  $a = a_1$ , то из рис. 9в видно, что основную роль играет барьер при  $x = 0$ , и тогда, как это следует из (11),  $\varphi \sim a$ . Кроме того, поскольку измерения проводятся в сильных электрических полях, то для каждого индивидуального барьера вследствие эффекта Шоттки неизбежно понижение высоты барьера в электрическом поле. Качественно это понятно по изменению распределения потенциала на рис. 9в, а количественные изменения должны осуществляться в соответствии с формулой (3).

Что касается механизма быстрого увеличения масштаба пространственной неоднородности  $a$  с ростом температуры, то основную роль здесь играют процессы «исчезновения», точнее, теплового замытия малых барьеров высотой  $\varphi_{min} < kT$ . Судя по соотношению между  $\varphi$  и  $kT$ , т. е. учитывая, что  $\varphi \simeq 4kT$ , мы можем заключить, что в процессе прохождения тока не участвуют не только барьеры высотой  $\varphi_{min} < kT$ , но и барьеры, средняя высота которых  $\varphi < 4kT$ . То же самое относится и к барьерам высотой  $\varphi > 4kT$ . Основную роль играют барьеры высотой  $\varphi \approx 4kT$ , которые формируют критическую подсетку и определяют электропроводность этой случайно-неоднородной среды с перестраивающимся потенциальным рельефом. При этом в случае  $a < W$  слои пространственного заряда барьеров, высота которых  $\varphi_{max} \gg kT$ , распространяются на области с исчезающими барьерами. Не случайно связь между  $\varphi$  и  $T$  на рис. 8, особенно при низких температурах, весьма близка к линейной зависимости. Суммарная поверхность блоков, объединенных в такие своеобразные ансамбли (или кластеры), при этом уменьшается с ростом температуры, и при захвате свободных носителей заряда поверхностными состояниями удельный заряд на единицу поверхности увеличивается.



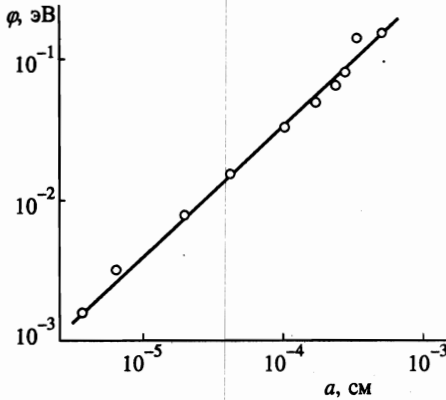


Рис. 10. Связь между средней высотой межкристаллитных барьеров  $\varphi$  и масштабом пространственной неоднородности  $a$

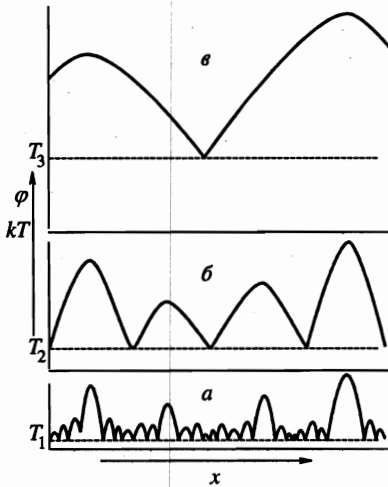


Рис. 11. Схема перестройки потенциального рельефа с изменением температуры;  $T_3 > T_2 > T_1$

Барьеры на границах крупных блоков, распространяясь в пространстве, которое раньше принадлежало более мелким барьерам, одновременно увеличиваются по амплитуде. Этот процесс идет до тех пор, пока  $W$  превышает  $a/2$ . При выполнении условия  $W < a/2$  зависимость  $\varphi$  от  $T$  должна испытывать насыщение, следуя далее за зависимостью  $E_g$  от  $T$ , что в нашем случае реализуется при  $T > 230$  К (рис. 8, кривая 1). Расчетное значение  $W = (2\chi\chi_0\varphi/q\rho_0)^{1/2} = 1.7 \cdot 10^{-4}$  см при  $T = 230$  К, что находится в хорошем согласии с величиной  $a/2 = 2.1 \cdot 10^{-4}$  см, найденной из обработки данных электрических измерений в соответствии с теорией Шкловского. Этот факт мы считаем одним из самых весомых аргументов в пользу использования теории Шкловского для обработки наших экспериментальных результатов. При расчете  $W$  учитывалась зависимость  $\chi$  от  $T$  [55]. Поскольку ширина запрещенной зоны  $E_g$  в РbТе растет существенно медленнее по сравнению с  $kT$  (от 0.19 эВ при  $T = 4.2$  К до 0.32 эВ при  $T = 300$  К [27, 53]), увеличение  $E_g$  с температурой лишь способствует росту «высоких» барьеров. В результате изменение функции распределения барьеров по высоте так видоизменяет пути протекания тока в системе, что в нелинейную проводимость включают-

ся временные конфигурационные ансамбли, определяющие масштаб пространственной неоднородности, число блоков в которых постоянно растет с температурой. Схематически этот процесс изображен на рис. 11. Увеличение высоты барьеров в этом случае происходит во много раз быстрее по сравнению с увеличением  $E_g$  с  $T$ , а уменьшение их количества приводит к непрерывному росту коэффициента нелинейности  $\beta$  с  $T$ .

### 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В СТРУКТУРАХ С ПЕРЕСТРАИВАЮЩИМСЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ РЕЛЬЕФОМ И ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ С ПЕРЕМЕННОЙ ДЛИНОЙ ПРЫЖКА

Учитывая рост энергии активации электропроводности исследуемых пленок с ростом температуры, имеет смысл сравнить наблюдающийся для микрокристаллической системы с перестраиваемым потенциальным рельефом механизм электропроводности с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Тем более что в теории прыжковой проводимости, основанной на теории протекания [5], также рассматривается изменяющаяся с температурой критическая подсетка, которая играет ключевую роль в выводе основных соотношений.

Если в соответствии с известной активационной зависимостью для удельного сопротивления полупроводника вида  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$ , где  $\Delta E = \partial \ln \rho / \partial (kT)^{-1}$ , аналогичным образом определить и локальную энергию активации для случая прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка также в виде  $\delta\varepsilon = \partial \ln \rho / \partial (kT)^{-1}$  [54], то для температурной зависимости локальной энергии активации  $\delta\varepsilon$  получаем

$$\delta\varepsilon = \frac{1}{4} k T_0^{1/4} T^{3/4} = \frac{1}{4} (T_0/T)^{1/4} k T. \quad (17)$$

Однако, несмотря на некоторое внешнее сходство температурных зависимостей локальных энергий активации  $\delta\varepsilon = \delta\varepsilon(T)$  и  $\varphi = \varphi(T)$ , очевидно, что на самом деле никакой аналогии здесь нет и мы имеем дело с совершенно различными механизмами электропроводности: рассматриваемый механизм, как и для подавляющего большинства других микрокристаллических систем с полупроводниковой проводимостью, обусловлен надбарьерным переносом носителей заряда, а наличие температурной зависимости локальной энергии активации (в соответствии с формулой (7)  $\varphi \sim T^{0.96}$ ) в нашем случае обусловлено перестраиваемым с температурой потенциальным рельефом и зависимостью высоты барьеров от линейного размера  $a$  формирующихся ансамблей (кластеров); в основе же прыжкового механизма лежит туннелирование носителей между двумя локализованными состояниями, различающимися по энергии на энергию фонона.

Различие между этими механизмами особенно хорошо видно при сравнении поведения масштаба неоднородности  $a$  с поведением характерного размера критической подсетки в теории прыжковой проводимости [5, 56]

$$L_0 = l(T) \xi_c^\nu \simeq \alpha^{-1} \xi_c^{1+\nu}, \quad (18)$$

где  $l(T) = \alpha^{-1} \xi_c(T) = \alpha^{-1} (T_0/T)^{1/4}$  — средняя длина прыжка,  $\alpha^{-1}$  — радиус локализованного состояния и  $\nu \simeq 0.9$  — индекс радиуса корреляции. Эта длина ( $L_0$ ) играет важную роль в теории всех эффектов, связанных с прыжковой проводимостью, в том числе и в поведении прыжковой проводимости в сильных электрических полях [56, 57]. Отсюда видно, что, в отличие от масштаба неоднородности  $a$ , который в рассмотренной

микросталлической системе линейно или сверхлинейно увеличивается с температурой,  $L_0$  имеет обратную температурную зависимость, уменьшаясь с ростом температуры по степенному закону

$$L_0 \sim \xi_c^{1+\nu} \sim T^{-0.47}. \tag{19}$$

### 6. ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Представления о механизме отрицательного дифференциального сопротивления можно получить из хорошо апробированной процедуры сравнения зависимостей порогового напряжения  $U_t$  и порогового тока  $I_t$  от  $T$  с температурной зависимостью электропроводности  $\sigma$  в слабом электрическом поле (см. рис. 12). Изменения пороговых параметров  $U_t$  и  $I_t$  в интервале 8–40 К невелики. Повышение температуры выше 40 К существенно увеличивает скорость изменения  $U_t$  и  $I_t$  с температурой; в большей степени это относится к температурной зависимости порогового тока  $I_t$ . Как видно из рис. 12, пороговое напряжение  $U_t$  и пороговый ток  $I_t$  изменяются существенно медленнее с  $T$  по сравнению с зависимостью  $\sigma = \sigma(T)$ . Количественный критерий можно найти, если представить температурные зависимости  $\sigma$ ,  $U_t$  и  $I_t$  общепринятым образом в виде

$$\sigma \sim \exp(-\varphi/kT), \quad U_t \sim \exp(\Delta E^U/kT), \quad I_t \sim \exp(-\Delta E^I/kT),$$

где  $\varphi$ ,  $\Delta E^U$  и  $\Delta E^I$ , в свою очередь, зависят от температуры и представляют, таким образом, локальные энергии активации на соответствующих температурных зависимостях. Для сравнения зависимости  $\varphi$ ,  $\Delta E^U$  и  $\Delta E^I$  от температуры показаны на вставке к рис. 12.

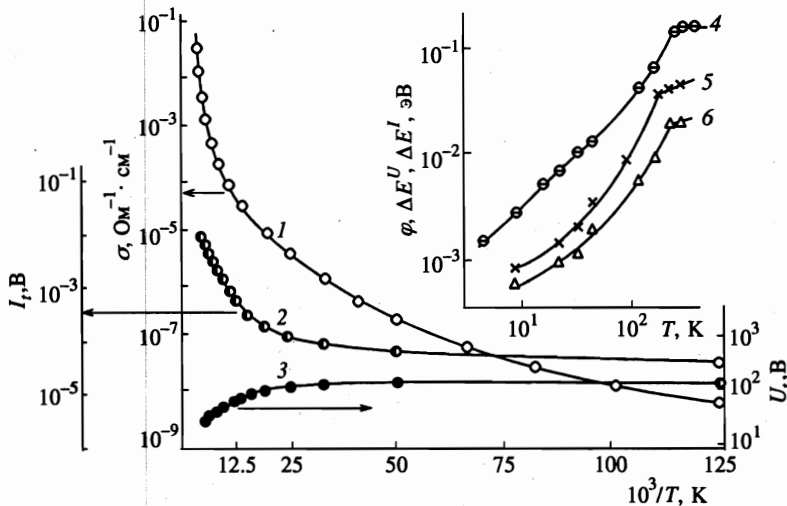


Рис. 12. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  в слабых электрических полях (1), порогового тока  $I_t$  (2) и порогового напряжения  $U_t$  (3). На вставке — зависимости от температуры средней высоты межкристаллитных барьеров  $\varphi$  (4), энергий активации  $\Delta E^I$  (5) и  $\Delta E^U$  (6)

Сходство зависимостей  $\Delta E^U = \Delta E^U(T)$  и  $\varphi = \varphi(T)$  указывает на явную связь механизма отрицательного дифференциального сопротивления с термическими процессами в исследованных образцах. Однако энергия активации  $\Delta E^U$  во всем интервале температур меняется в диапазоне  $(0.12-0.20)\varphi$ . В то же время для чисто теплового механизма развития отрицательного дифференциального сопротивления она должна быть равной  $0.5\varphi$  [39]. Аналогично  $\Delta E^I$  вместо  $0.5\varphi$  для теплового механизма меняется в пределах  $(0.21-0.31)\varphi$ . Учитывая приведенные выше аргументы, следует полагать, что в данном случае реализуется электротермический механизм отрицательного дифференциального сопротивления, в котором полевая составляющая определяется нелинейной перколяционной проводимостью микрокристаллических образцов. Причем по малым значениям  $\Delta E^U$  видно, что роль электронных процессов велика. Она максимальна в интервале 20–30 К, где  $\Delta E^U$  и  $\Delta E^I$  составляют минимальную долю от  $\varphi$ : при более низких температурах малы сопротивления барьеров, а при высоких слишком велики пороговые токи. Судя по тому, что значения энергии активации  $\Delta E^U$  для зависимости  $U_i$  от  $T$  во всем исследуемом температурном интервале мало меняются, составляя  $(0.12-0.20)\varphi$ , можно сделать вывод о том, что роль термических процессов в развитии отрицательного дифференциального сопротивления в этом интервале температур остается практически неизменной. В соответствии с данными рис. 8 понятно, что отрицательное дифференциальное сопротивление в исследуемых пленках можно наблюдать при температурах до 240–250 К, выше которых термическая генерация носителей заряда обоих знаков и переход в режим собственной проводимости не только разрушает состояние с отрицательным дифференциальным сопротивлением, но и ликвидирует саму нелинейную проводимость в образцах.

Важным свидетельством в пользу электротермического механизма отрицательного дифференциального сопротивления могут служить данные рис. 3. Приведенные на нем кривые относятся к совершенно различным структурным состояниям, причем их сопротивления, измеренные при 25 К в слабых электрических полях, различаются на четыре порядка. В то же время на участке отрицательного дифференциального сопротивления в области токов  $\sim 10^{-4}$  А кривые практически сливаются, т. е. сопротивления этого образца в обоих структурных состояниях одинаковы. Это означает лишь то, что при одинаковой рассеиваемой мощности (она на этом участке, как видно из представленных данных, велика), приводящей к развитию достаточно высоких температур активной области, при которых и масштаб пространственной неоднородности, определяющий величину сопротивления, и, соответственно, само сопротивление образца, одни и те же, независимо от ситуации при низких температурах. Здесь также важно, что все остальные параметры, и в первую очередь связанные с геометрией образца, сохраняются неизменными.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами приведены свидетельства необычного поведения поликристаллических образцов в сильных электрических полях в случае, когда масштаб неоднородности (размер зерен, блоков) существенно меньше дебаевского радиуса экранирования. Это необычное поведение поликристаллических образцов в режиме нелинейной перколяционной проводимости, как следует из представленных данных, обусловлено перестраивающимся с температурой потенциальным рельефом: в этом случае высота потенциал-

ного барьера и масштаб пространственной неоднородности оказываются функциями температуры. Наблюдение этих эффектов оказалось возможным благодаря удачному сочетанию структуры исследуемых образцов (блоки малых размеров с совершенными границами раздела, образованные в процессе фрагментации крупнозернистых пленок и способные легко объединяться в ансамбли, состоящие из различного количества таких блоков) и условий эксперимента. Нами также продемонстрировано хорошее согласие полученных экспериментальных результатов с теорией Шкловского. Следует отметить два главных свидетельства такого соответствия. Первое, как было показано в разд. 4, заключается в том, что при низких ( $\approx 4.2$  К) температурах масштаб пространственной неоднородности  $a = 3.7 \cdot 10^{-6}$  см, найденный при обработке данных эксперимента в соответствии с расчетами Шкловского, действительно стремится к своему минимальному значению, равному среднему размеру блока ( $D^* \approx 2 \cdot 10^{-6}$  см) после фрагментации крупнокристаллических ( $D \approx 5 \cdot 10^{-3}$  см) пленок. Другой своеобразной «реперной» точкой может служить определенное с помощью предложенных Шкловским соотношений масштаба неоднородности при высоких температурах, когда зависимость средней высоты потенциального барьера от температуры (рис. 8) начинает испытывать насыщение. Это происходит в том случае, когда с ростом температуры линейный размер пространственных ансамблей  $a$  с увеличением в них количества блоков сравнивается с шириной слоя пространственного заряда  $W$  в монокристаллических образцах. Расчетное значение  $W = 1.7 \cdot 10^{-4}$  см находится в хорошем согласии с величиной  $a/2 = 2.1 \cdot 10^{-4}$  см при  $T = 230$  К, найденной из обработки данных электрических измерений в соответствии с теорией Шкловского. После этого рост высоты барьеров с температурой практически прекращается, и поведение системы становится подобным хорошо изученному поведению крупнокристаллических образцов с размером зерен много большим дебаевского радиуса экранирования. В узкозонных полупроводниках это явление можно наблюдать только при низких температурах, однако с увеличением ширины запрещенной зоны поликристаллического полупроводника верхняя граница, по-видимому, может быть смещена в сторону более высоких температур.

Отрицательное дифференциальное сопротивление, как это следует из представленных данных, обусловлено электротермическим механизмом развития отрицательного дифференциального сопротивления. Об этом свидетельствуют не только результаты количественного анализа температурных зависимостей  $U_t$  и  $I_t$  на рис. 12. Веским доказательством существенной роли тепловых процессов в развитии отрицательного дифференциального сопротивления является также близость двух ВАХ, относящихся к различным структурным состояниям одного и того же образца на рис. 3 в области больших ( $\sim 10^{-4}$  А) токов. Эти же ВАХ в целом, на наш взгляд, являются хорошей демонстрацией работоспособности предложенного механизма перестройки потенциального рельефа.

Авторы признательны З. А. Самойленко за проведение рентгеноструктурных исследований образцов.

## Литература

1. P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).

2. В. Л. Бонч-Бруевич, И. П. Звягин, Р. Кайпер, А. Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер, *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*, Наука, Москва (1981).
3. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982).
4. Н. Ф. Мотт, *Переходы металл-изолятор*, Наука, Москва (1979).
5. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
6. V. N. Lutski, Phys. Stat. Sol. (a) 1, 199 (1970).
7. Ж. И. Алферов, ФТП 32, 3 (1998).
8. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Шукин, П. С. Копьев, Ж. И. Алферов, Д. Бимберг, ФТП 32, 385 (1998).
9. М. Г. Мильвидский, В. В. Чалдышев, ФТП 32, 513 (1998).
10. *Металлические стекла*, под ред. Г. Гюнтеродта и Г. Бека, Мир, Москва (1983).
11. А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*, Мир, Москва (1986).
12. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
13. Ping Sheng and J. Klafter, Phys. Rev. B 27, 2583 (1983).
14. Ю. Ф. Комник, ФНТ 8, 115 (1982).
15. B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, Adv. in Phys. 24, 407 (1975).
16. А. М. Глухов, Н. Я. Фогель, А. А. Шабло, ФТТ 28, 1043 (1986).
17. M. Mostefa and G. Olivier, Solid State Commun. 63, 219 (1987).
18. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ 43, 24 (1986).
19. В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ 53, 42 (1991).
20. А. П. Горчаков, Ю. А. Зарифьянц, О. И. Тананаева, Изв. АН СССР, Неорганич. материалы 18, 1275 (1982).
21. Ю. А. Бойков, В. А. Кутасов, ФТТ 24, 3192 (1982).
22. З. М. Дашевский, М. П. Руленко, ФТП 27, 662 (1993).
23. А. В. Бурлак, В. В. Зотов, А. В. Игнатов, А. В. Тюрин, В. Г. Цукерман, ФТП 26, 548 (1992).
24. Л. Н. Неустроев, В. В. Осипов, ФТП 18, 359 (1984).
25. Л. Н. Неустроев, В. В. Осипов, ФТП 20, 59 (1986).
26. Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов, *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS*, Наука, Москва (1968).
27. Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова, *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* , Наука, Москва (1975).
28. С. А. Азимов, Ш. Б. Атакулов, *Кинетические явления в поликристаллических пленках халькогенидов свинца и висмута*, Изд. «Фан», Ташкент (1985).
29. С. В. Пляцко, ФТП 32, 257 (1998).
30. Ю. А. Браташевский, В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, З. А. Самойленко, ФТТ 27, 723 (1985).
31. Ю. А. Браташевский, В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Изв. АН СССР, Неорганич. материалы 21, 1124 (1985).
32. H. St-Onge and J. N. Walpole, Phys. Rev. B 6, 2337 (1972).
33. Ю. Г. Троян, Ф. Ф. Сизов, В. М. Лакеенков, УФЖ 32, 467 (1987).
34. Б. А. Акимов, А. В. Албул, Е. В. Богданов, Неорганич. материалы 28, 2377 (1992).
35. Б. А. Акимов, А. В. Албул, Е. В. Богданов, В. Ю. Ильин, ФТП 26, 1300 (1992).
36. С. Зи, *Физика полупроводниковых приборов*, кн. 1, Мир, Москва (1984).
37. Ю. А. Браташевский, В. Д. Окунев, З. А. Самойленко, Изв. АН СССР, Неорганич. материалы 22, 1568 (1986).
38. В. Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон, *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*, Наука, Москва (1984).
39. Б. Ю. Лотоцкий, Л. К. Чиркин, ФТТ 8, 1967 (1966).
40. G. J. Korsh and R. S. Muller, Solid State Electron 21, 1045 (1978).
41. В. Г. Кобка, Р. П. Комиренко, Ю. В. Корнюшин, Ю. П. Медведев, О. В. Третьяк, ФТП 16,

- 2176 (1982).
42. Y. F. Matare, J. Appl. Phys. **56**, 2605 (1984).
  43. Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, ФТП **12**, 833 (1978).
  44. Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, Ю. В. Маркин, П. С. Шутьженко, ФТП **17**, 390 (1983).
  45. А. Милнс, Д. Фойхт, *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник*, Мир, Москва (1975).
  46. А. Я. Винников, А. М. Мешков, В. Н. Савушкин, ФТТ **22**, 2989 (1980).
  47. Б. И. Шкловский, ФТП **13**, 93 (1979).
  48. А. Я. Винников, А. М. Мешков, В. Н. Савушкин, ФТТ **24**, 1352 (1982).
  49. Е. И. Левин, ФТП **18**, 255 (1984).
  50. А. Я. Винников, А. М. Мешков, В. Н. Савушкин, Письма в ЖТФ **6**, 726 (1980).
  51. Ш. Б. Атакулов, К. Э. Онаркулов, ФТП **19**, 1324 (1985).
  52. Ф. Ф. Сизов, В. В. Тетеркин, Ю. Г. Троян, В. Ю. Чопик, Оптоэлектрон. и полупроводн. техн. № 12, 47 (1987).
  53. R. N. Tauber, A. A. Machonis, and I. V. Cadoff, J. Appl. Phys. **37**, 4855 (1966).
  54. В. Д. Окунев, Н. Н. Пафомов, ФТП **20**, 1302 (1986).
  55. G. M. T. Foley and D. N. Langenberg, Phys. Rev. B **15**, 4830 (1977).
  56. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, УФН **117**, 401 (1975).
  57. Б. И. Шкловский, ФТП **10**, 1440 (1976).