

В целом, по оценкам аналитиков [3, 4], производители ФЭП на некристаллической основе увеличат свои мощности (рис. 4, а). Так, в 2006 г. калифорнийская компания Nanosolar объявила об инвестировании 100 млн долл. США в строительство завода по выпуску 200 млн штук ФЭП в год общей мощностью 430 МВт на основе CuInSe_2 -технологии. Это означает, что до сих пор крупнейший в мире завод компании Sharp, выпустивший в 2005 г. 427,5 МВт традиционных Si-ФЭП, окажется на втором месте. Однако в общей картине солнечной индустрии доля новых материалов до 2010 г. существенно не вырастет (см. рис. 4, б) из-за опережающего роста традиционных ФЭП [6—8].

Заключение

Представленный умеренно оптимистичный сценарий предполагает, что к 2010 г. из разных источников будет произведено 78—80 тыс. т поликристаллического кремния, из которых 27—30 тыс. т пойдет для электронной промышленности, а ~50 тыс. т — для солнечной, кроме того, ~10 % от электронной промышленности — в виде скрапа, т. е. ~3 тыс. т [2—4, 8].

Это, в свою очередь, означает, что из данного количества сырья при норме расхода кремния 7 гр/Вт будет получено ФЭП суммарной мощностью

~7,5 ГВт. К этому добавится ~1,5 ГВт от ФЭП на основе других материалов, что составит в сумме 9,0 ГВт. Рост в 5,4 раза по сравнению с 2005 г. равен темпу роста солнечной энергетики за предыдущие 5 лет (с 2000 по 2005 гг. — в 5,7 раза). В таком случае ажиотажный спрос на сырье должен к 2010 г. заметно уменьшиться, хотя и после 2010 г. в целом рынок еще долго будет оставаться «рынком продавцов», т. е. рынком, где цены определяют производители поликристаллического кремния.

Для реализации отечественных проектов строительства или восстановления производства поликремния, видимо, оптимальным является период до ~2010—2011 гг.

Библиографический список

1. European Photovoltaic Projects 1999—2002 // Europ. Comm. Unit A-3. 2003. P. 194. (www.europa.eu.net).
2. Rogol M. // CLSA Asia-Pacific Markets. 2004. P. 76.
3. Rogol M. // Ibid. 2005. P. 85. (www.clsa.com).
4. Rogol M. // Ibid. 2006. P. 40. (www.photon.com).
5. Наулов А. В. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2006. № 2. С. 29—35.
6. Деуреченский А. В. // Там же. 2006. № 2. С. 72—74.
7. Peter K., Korescek R., Pernau T. et al. // Mater. 31 IEEE PVSC. — Lake Buena (Florida), 2005. — P. 152—156.
8. Mater. Third Solar Silicon Conf. — Munich (Germany), 2006. — P. 205.
9. Mater. «SEMICON». — Munich (Germany), 2006. — P. 157.
10. Sachs W. M., Ely D., Serdy J. // J. Crystal Growth. 1987. N 82. P. 117—125.

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ И РАССЕЯНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТОНКИХ СЛОЯХ Теллурида СВИНЦА*

© 2006 г. Д. М. Фреик, Б. С. Дзундза, В. Ф. Пасичняк
Физико-химический институт Прикарпатского национального университета
им. Василия Стефаника, Украина

Исследована зависимость электрических параметров мозаичных пленок PbTe, выращенных на стекле и сколах слюды, от толщины и температуры дырочной проводимости. Разделено рассеяние на поверхности и на межзеренных границах. Установлены механизмы переноса носителей заряда через межзеренные границы, связанные с термоэлектронной эмиссией.

Введение

Пленки теллурида свинца (PbTe) являются перспективными для создания на их основе активных элементов микро- и оптоэлектроники: детекторов и источников инфракрасного излучения оптического спектра [1], термоэлектрических преобразователей энергии [2].

При исследовании явлений переноса в полупроводниковых пленках хорошо известна зависимость свойств от толщины, обусловленная тем, что наряду с объемными меха-

низмами рассеяния носителей заряда существенную роль играют процессы на поверхности. Кроме этого в ряде поликристаллических пленок доминирует рассеяние носителей заряда на межзеренных границах, так как суммарная поверхность кристаллитов может на несколько порядков превышать поверхность пленки [3].

Элементы теории

Поликристаллический образец представляет собой совокупность небольших кристаллитов, которые

*Статья написана по материалам доклада, представленного на Третьей Международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика 21 века».

разделены межзеренными границами (рис. 1, а) [4]. Если структура кристаллитов упорядочена, то межзеренные границы являются разупорядоченными. Согласно модели, предложенной в работах [3, 4], электронные свойства поликристалла определяются захватом носителей заряда оборванными связями атомов, которые локализованы на межзеренных границах, а ток через них проходит за счет термоэлектронной эмиссии.

Если все кристаллиты имеют одинаковые линейные размеры L , концентрацию примесей N (только одного типа), ширину межзеренных границ l с концентрацией ловушек Q_1 и все свободные носители заряда вблизи границы $L/2 - 1$ захватываются ловушками, то образуется обедненная область с характерным распределением электрического заряда Q (рис. 1, б) и соответствующими энергетическими уровнями E_1 в запрещенной зоне для материала p -типа проводимости (рис. 1, в) [4].

Для случая $LN < Q_1$, что отвечает условию, когда кристаллиты полностью обеднены носителями, а ловушки только частично заполнены, высота потенциального барьера V_b линейно увеличивается

с ростом концентрации примеси в соответствии с выражением [4]

$$V_b = \frac{qL^2N}{8\epsilon}. \quad (1)$$

Уровень Ферми в этом случае определяется соотношением

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

При $LN > Q_1$ только часть кристаллитов обеднена носителями заряда, а величина потенциального барьера численно равна

$$V_b = \frac{qQ_1^2}{8\epsilon N}. \quad (3)$$

Здесь q — заряд электрона; T — температура; k — постоянная Больцмана; ϵ — электрическая постоянная.

Суммарный ток через поликристалл определяется как проводимостью кристаллитов, так и механизмами перехода носителей заряда из одного кристаллита в другой, т. е. проводимостью межзеренных границ. Как правило, проводимость кристаллитов существенно превышает проводимость границ, поэтому, изучая транспортные свойства поликристаллов, в первую очередь следует рассматривать проводимость межзеренных областей.

Рассматривают два самых важных процесса, определяющих ток через границы: туннельные процессы и электронную эмиссию. Туннельные токи существенны в случае очень узких барьеров, например в сильно легированных поликристаллах. В умеренно легированных поликристаллах туннельные токи малы по сравнению с токами электронной эмиссии, и ими можно пренебречь.

Плотность тока электронной эмиссии при приложении к барьеру напряжения U равна [4]

$$j = \frac{q^2 p}{\sqrt{2\pi m^* kT}} U \exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right). \quad (4)$$

Здесь p — концентрация дырок; m^* — эффективная масса.

Из выражения (4) следует, что проводимость поликристалла с размером кристаллита L будет определяться как

$$\sigma = \frac{Lq^2 p}{\sqrt{2\pi m^* kT}} \exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right). \quad (5)$$

Учитывая, что

$$\sigma = q\mu p, \quad (6)$$

эффективное значение подвижности можно будет выразить как

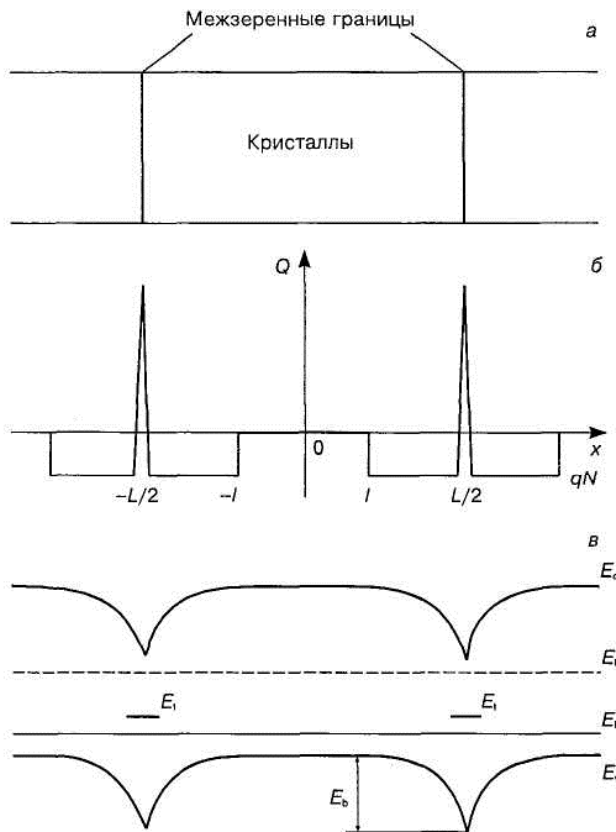


Рис. 1. Модель межзеренной границы в поликристаллах с p -типом проводимости [4]: а — структура поликристалла; б — распределение заряда Q в кристаллите и на границе; в — зонная диаграмма (E_c — дно зоны проводимости; E_v — потолок валентной зоны; E_1 — уровень ловушек; E_F — уровень Ферми в собственном полупроводнике; E_b — высота энергетического барьера на границе)

$$\mu = \frac{Lq}{\sqrt{2\pi m} kT} e^{-\left(\frac{E_b}{kT}\right)}. \quad (7)$$

При условии, что $qV_b = E_b$ (где V_b — потенциал барьера), имеем [3]:

– при $NL < Q_1$

$$\sigma \sim \exp\left[-\frac{(E_g/2 - E_F)}{kT}\right]; \quad (8)$$

– при $NL > Q_1$

$$\sigma \sim T^{-1/2} \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right]. \quad (9)$$

При условии преобладания рассеяния носителей тока на поверхности (μ_n) и границах зерен (μ_s) подвижность носителей заряда этих областей определяется правилом Маттисена [3]. Если концентрация носителей и эффективная масса являются постоянными, тогда

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_s}. \quad (10)$$

Здесь μ — экспериментально определенная подвижность. Время между двумя актами рассеяния на границах кристаллитов определяется как [5]

$$\tau_s = Dv^{-1}, \quad (11)$$

где D — средний размер зерна; v — тепловая скорость носителей заряда, которая в случае вырождения, согласно квантовой статистике, в принципе не зависит от температуры. Для халькогенидов свинца температура вырождения значительна из-за высокой концентрации носителей в результате отклонения состава от стехиометрического. При этих условиях, согласно работе [5]:

$$\mu_s = \frac{2q}{h} D \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{-1/3}, \quad (12)$$

где q , n — заряд и концентрация носителей заряда соответственно; h — постоянная Планка.

Подвижность носителей заряда в случае диффузного рассеяния на поверхности определяется как [6]

$$\mu_n = \mu_v \left(1 + \frac{\lambda}{d}\right)^{-1}. \quad (13)$$

Здесь λ — средняя длина свободного пробега носителей заряда; μ_v — подвижность носителей в объеме кристаллита; d — толщина слоя.

Образцы и методы исследования

Поликристаллические пленки получали методом горячей стенки путем осаждения на стеклянные подложки и на свежие сколы (001) слюды со-

гласно методике, описанной в работе [7]. Толщину пленок определяли по времени напыления.

Структуру пленок исследовали электронно-микроскопическими и рентгеноструктурными методами.

Измерение электрических параметров пленок проводили компенсационным методом в постоянном электрическом и магнитном поле. Измерения проводили на отдельных пленках разной толщины в интервале температур 77—300 К. Ток через образцы составлял $\approx 0,1$ мА, магнитное поле было направлено перпендикулярно к поверхности пленок при индукции 0,8 Тл. Исследуемые образцы имели по четыре холловских и по два токовых контакта. Пленки имели дырочную проводимость независимо от температуры и размера зерна.

Основными параметрами, которые определяют размер зерна в поликристаллических пленках, являются температура подложки и толщина пленки. Уменьшая толщину пленки до 0,05 мкм и понижая температуру подложки до температуры жидкого азота, можно получить пленки с размером зерен $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ см [8].

Результаты и их обсуждение

На рис. 2—4 приведены экспериментальные результаты для поликристаллических пленок PbTe p -типа проводимости с разным размером кристаллитов.

Рассчитанные из наклона прямолинейных участков температурных зависимостей удельных электропроводностей (см. рис. 2) значения энергий активации оказались равными 0,06—0,1 эВ. При этом энергия активации зависит от величины кристаллитов: увеличивалась от 0,06 до 0,1 эВ с уменьшением их размеров от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-7}$ см (см. рис. 2).

Полученные значения энергии активации приводят к следующим выводам. Во-первых, их нельзя

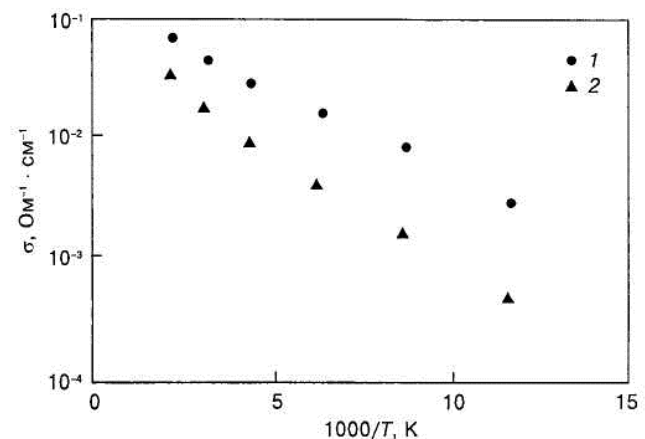


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности поликристаллических пленок PbTe p -типа проводимости для различных размеров кристаллитов L , см: 1 — $1 \cdot 10^{-6}$, 2 — $2 \cdot 10^{-7}$. E_b , эВ: 1 — 0,04, 2 — 0,1

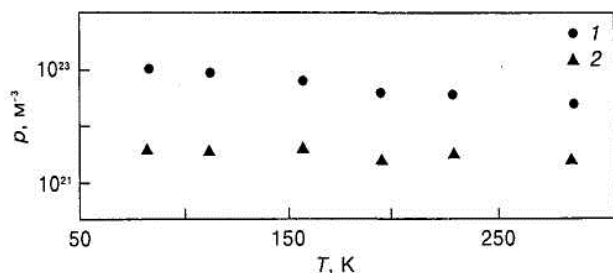


Рис. 3. Зависимости концентрации носителей тока (дырок) p от температуры для поликристаллических пленок PbTe с различным размером кристаллитов L , см: 1 — 10^{-6} ; 2 — $2 \cdot 10^{-7}$

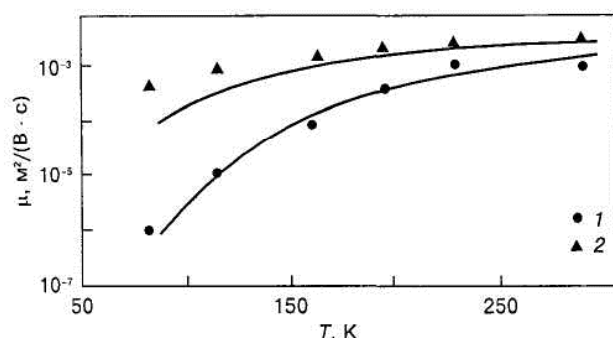


Рис. 4. Зависимости подвижности носителей тока от температуры для поликристаллических пленок PbTe с различным размером кристаллитов L , см: 1 — 10^{-6} ; 2 — $2 \cdot 10^{-7}$. Точки — эксперимент; сплошные линии — расчет согласно уравнению (7)

связать с захватом дырок — основных носителей в пленках — при уменьшении температуры акцепторными уровнями ($E_v + 0,06$) эВ и ($E_v + 0,1$) эВ, так как для рассматриваемого интервала температур все акцепторные уровни ионизированы [4], и поэтому не могут давать вклада в изменение концентрации носителей. Это следует из характера температурной зависимости концентрации носителей (см. рис. 3). Таким образом, можно утверждать, что определенные энергии активации связаны с потенциальными барьерами на границах зерен, которые и приводят к уменьшению подвижности дырок при уменьшении температуры (см. рис. 4). Заметим, что экспериментальные результаты удовлетворительно совпадают с результатами расчета, проведенного согласно выражению (7), что указывает на правомерность выбора физической модели для поликристаллического материала. Уменьшение подвижности носителей за счет рассеяния на барьерах является причиной уменьшения проводимости с понижением температуры (см. рис. 2).

Во-вторых, увеличение энергии активации — межзеренных потенциальных барьеров — с уменьшением размеров кристаллитов L может быть обусловлено реализацией условия $LN > Q_1$, когда V_b , согласно выражению (3), растет с увеличением поверхностной плотности ловушек Q_1 . Действительно, уменьшение размеров кристаллитов в рассматриваемом случае ведет к росту площади поверхности

межзеренных границ, что, безусловно, обуславливает рост концентрации Q_1 , а следовательно, и величины барьера, что и подтверждается экспериментом (см. рис. 2).

Таким образом, в мелкодисперсных поликристаллических пленках PbTe доминирующую роль в транспортных явлениях играют процессы на межзеренных границах, связанные с образованием потенциальных барьеров и эмиссией носителей тока.

Зависимость холловской подвижности носителей заряда пленок PbTe, выращенных на слюде, от толщины и температуры представлена на рис. 5 и 6. Из рис. 5 видно, что с уменьшением толщины пленок, особенно при $d < 0,1$ мкм, имеет место резкое падение холловской подвижности. Температурные зависимости холловской подвижности для пленок разной толщины представлены в координатах $\ln \mu - \ln T$ (см. рис. 6). Это дает возможность определить в температурной зависимости подвижности $\mu = \mu_0 T^{-n(d)}$ значение параметра $n(d)$ (где d — толщина пленки), который и характеризует преобладание конкретного механизма рассеяния в пленках для заданной толщины.

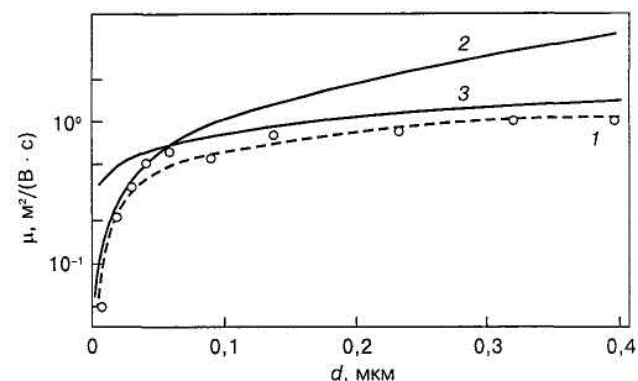


Рис. 5. Зависимости подвижности носителей тока (дырок) в пленках PbTe, выращенных на слюде, от толщины пленки d : 1 — эксперимент; 2 и 3 — расчетные значения поверхностной и межзеренной подвижностей дырок соответственно

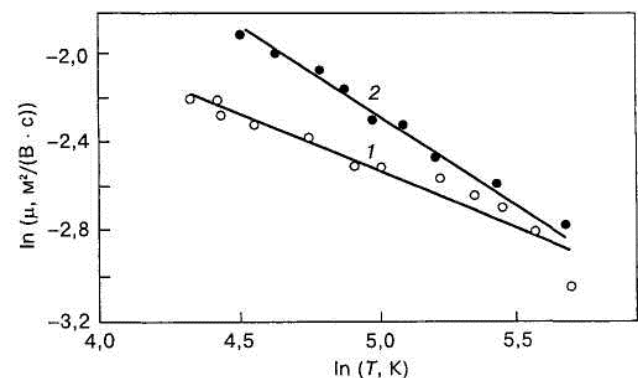


Рис. 6. Температурные зависимости подвижности носителей тока (дырок) в пленках PbTe, выращенных на слюде, различной толщины d , мкм: 1 — 0,08 ($n = 0,5$); 2 — 0,35 ($n = 0,8$)

Ниже приведены значения основных величин для расчета подвижностей в пленках PbTe:

Объемная подвижность, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	4,42
Длина свободного пробега, м	$0,35 \cdot 10^{-6}$
Концентрация носителей, м^{-3}	$1 \cdot 10^{24}$

При принятых значениях параметров постоянных величин, которые входят в выражения (12) и (13), расчетное значение поверхностной подвижности $\mu_{\text{п}}$ удовлетворительно совпадает с экспериментальным для $d < 0,1$ мкм (см. рис. 5, кривые 1 и 2). При условии реализации рассеяния носителей на межзеренных границах для $d > 0,1$ мкм (см. рис. 5, кривые 1 и 3) рассчитана зависимость средних линейных размеров зерен D в пленках от толщины d (рис. 7).

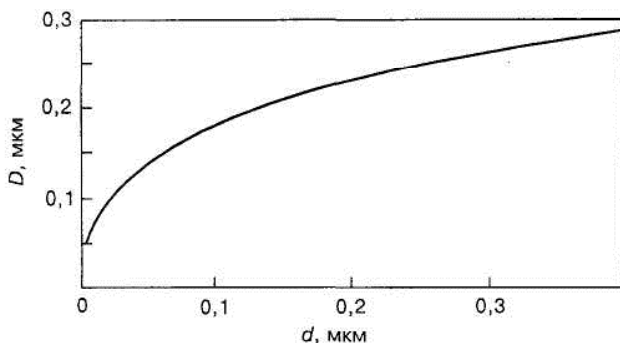


Рис. 7. Зависимость линейных размеров кристаллитов D пленок PbTe, выращенных на слюде, от их толщины d

Преобладание определенных выше механизмов рассеяния подтверждает температурная зависимость подвижности носителей тока для пленок PbTe разной толщины (см. рис. 6). В частности, значение показателя $n = 0,5$ для пленок толщиной менее

0,1 мкм (см. рис. 6, кривая 1) является характерным при поверхностном рассеянии [6]. Рост показателя к значению $n = 0,8$ для пленок большей толщины (см. рис. 6, кривая 2) указывает на преобладание рассеяния носителей тока на дефектах роста [6] — межзеренных границах.

Заключение

Определено значение энергии межзеренных потенциальных барьеров в пленках PbTe, которое составляет 0,06—0,1 эВ.

Установлено, что модель потенциальных барьеров с ловушками для межзеренных границ, с учетом тока через границы, удовлетворительно объясняет явления переноса заряда в мелкокристаллических пленках PbTe.

Показано, что для толщины пленок менее 0,1 мкм доминирует диффузное рассеяние дырок на поверхности кристаллитов, а при больших толщинах — на межзеренных границах.

Библиографический список

1. Сизов Ф. Ф. // Зарубежная электрон. техника. 1977. № 24. С. 31—48.
2. Шперун В. М., Фрейк Д. М., Запудляк Р. І. Термоэлектрика телуриду свинцю та його аналогів — Івано-Франківськ: Плай, 2000.
3. Грин М. Поверхностные свойства твердых тел. — М.: Мир, 1972. — 432 с.
4. Колосов С. А., Клевков Ю. В., Плотников А. Ф. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 4. С. 473—478.
5. Zemel J. N., Jensen J. D., Schoolar R. B. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 1A. P. A330—A343.
6. Александрова О. А., Бондоков Р. Ц., Саунин Н. В., Таиров Ю. М. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 9. С. 1064—1068.
7. Фрейк Д. М., Галуцак М. А., Межиловская Л. И. Физика и технология полупроводниковых пленок. — Львов: Вища школа, 1988.
8. Браташевский Ю. А., Окунев В. Д., Пафолов Н. Н., Самойленко З. А. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27. № 3. С. 723—729.

* * *

CONTENTS

MODELING OF THE FEATURES OF THREE-DIMENSIONAL HEAT TRANSFER AND DEFECT FORMATION DURING CZ DISLOCATION-FREE LARGE DIAMETER SINGLE CRYSTAL GROWTH

N.A. Verezub, A.I. Prostomolotov 4

The features of microdefect formation during dislocation-free Si single crystals are considered in connection with the specific thermal Cz-growing conditions. For this purpose the thermal crystal growth histories are calculated by means of a global thermal mathematical model and then on their basis the intrinsic point defect recombination and microdefect formation are modeled numerically. Difficulty of such integrated approach is explained by the complicated and conjugated thermal modeling and a presence of various temperature zones in growing single crystal, answering to various defect formation mechanisms.

Продолжение см. на с. 48