

Přehledný referát

TEORIE ELEKTRICKÉ VODIVOSTI POLYKRISTALICKÝCH NEKOVOVÝCH MATERIÁLŮ

ALOIS KUBOVÝ

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, 500 64 Hradec Králové, Pospíšilova 281

Ú V O D

Typickou vlastností keramických materiálů je jejich polykrystalická struktura, která je současně charakteristická i pro některé další technologie, např. tenkých a tlustých vrstev. Polykrystalická struktura ovlivňuje řadu vlastností materiálu. V tomto článku se omezíme pouze na základní elektrické parametry, především transportní vlastnosti polovodičových hmot. Polovodičových proto, že uvedené vlastnosti u kovových a zvláště izolačních materiálů jsou polykrystalickou strukturou ovlivněny jen málo. Přes široké uplatnění polovodičových polykrystalických materiálů v elektronických aplikacích jsou naše znalosti jejich vlastností dosud nedostatečné. Vyplývá to spíše ze složitosti problému a značné variability struktury než z nedostatku publikací. V následujících odstavcích bude uveden stručný přehled dosud publikovaných řešení, jejich vzájemné porovnání a diskuse i některé poznámky k nevyřešeným problémům.

STRUKTURA HRANIC ZRN

Polykrystalický materiál se od monokrystalu liší především přítomností dvou a třírozměrných poruch. Mezi dvourozměrné poruchy počítáme homogenní a heterogenní rozhraní (hranice zrn) a trojrozměrné poruchy tvoří přítomnost druhé fáze, která může být amorfni nebo krystalická s odlišnými vlastnostmi nebo dokonce i složením [1]. Vliv přítomnosti druhé fáze ve hmotě se řeší v rámci „geometrického modelu“, který bude dále popsán v samostatném odstavci. Zde se stručně zmíníme o vlastnostech homogenních rozhraní. Příčinu jejich vlivu na elektrické parametry nutno hledat v existenci elektrických nábojů lokalizovaných na hranicích zrn a kompenzovaných objemovými náboji rozloženými pod povrchem krystalitů zhruba do hloubky rovné Debyeově délce L_D [27]

$$L_D = \frac{1}{q} \sqrt{\frac{\kappa k T}{n_b + p_b}}, \quad (1)$$

kde q je elementární náboj, κ permitivita, k Boltzmannova konstanta, T absolutní teplota a n_b a p_b jsou koncentrace volných elektronů a děr ve středu zrna neovlivněné objemovým nábojem. Důsledkem jsou deformace energetických pásů v pásovém modelu materiálu. Povrchové náboje souvisí s výskytem volných vazeb u dislokací, s existencí povrchových hladin a ionizací adsorbovaných atomů nebo molekul plynů.

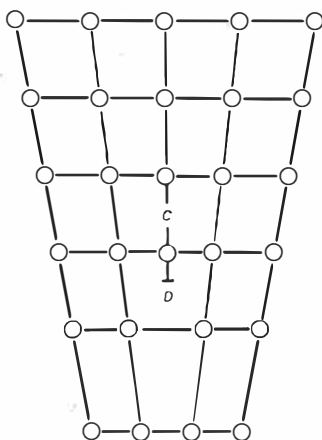
Hranice dvou zrn se obvykle definují úhlem Θ mezi souhlasnými rovinami

sousedních krystalitů. Následkem porušení koincidence krystalových mříží v místě stykové plochy vznikají ve vzdálenosti D hranové dislokace [3]:

$$D = b \left(2 \sin \frac{\Theta}{2} \right)^{-1}, \quad (2)$$

kde b je Burgersův vektor obvykle rovný mřížkové vzdálenosti. Vznik této dislokace s sebou podle obr. 1 přináší:

- deformaci mřížky se vznikem kompresní (C) a dilatační (D) oblasti, které působením deformačního potenciálu vytváří změny v pásové struktuře;
- v místě hranové dislokace vznik volné vazby, vytvářející v zakázaném pásu lokální (akceptorovou) energetickou hladinu.



Obr. 1. Volná vazba a oblasti deformace mříže.

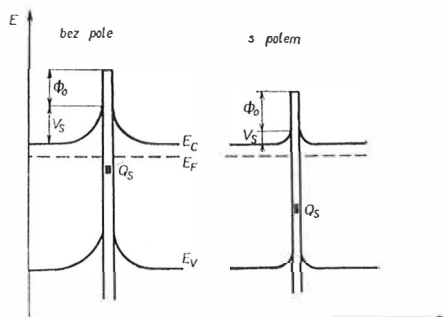
Obsazením akceptorové hladiny elektronem vzniká oblast objemového náboje s poloměrem R [3]:

$$R \sim (N_D - N_A)^{-1/2}, \quad (3)$$

kde $N_D - N_A$ je koncentrace nekompenzovaných donorů. Při $D > 2R$ máme systém izolovaných dislokací, jejichž vliv na základní parametry materiálu je znám. V opačném případě, kdy je $D < 2R$, dochází k překrytí trubic objemového náboje, který tvoří souvislou oblast podél celé hranice zrn. Taková hranice nabývá z hlediska transportních jevů novou kvalitu.

Podle velikosti úhlu dělíme hranice zrn na hranice s malým ($\Theta < 3^\circ$), středním ($3^\circ < \Theta < 25^\circ$) a velkým ($\Theta > 25^\circ$) úhlem. Překrytí oblastí objemového náboje nastává u hranic s malým úhlem pouze při nízkých koncentracích $N_D - N_A < 4 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Hranice se středním a velkým úhlem jsou, s výjimkou silně degenerovaných polovodičů, tvořeny souvislou oblastí objemového náboje. Hranice zrn s velkým úhlem jsou navíc následkem vysoké koncentrace defektů a značné elastické energie tvořeny materiálem s neuspořádanou strukturou (amorfni nebo pseudoamorfni), projevující se mimo jiné izotropní difúzí po hranicích zrn [4]. Difúzní koeficient závisí na úhlu Θ [5] a dosahuje hodnot obvykle řádově větších než u difúze objemové. Plošný náboj

lokalizovaný na hranicích zrn s malým nebo středním úhlem pochází od obsazených akceptorových hladin (volných vazeb). U hranic s velkými úhly předpokládáme, že si následkem silně poruchové struktury můžeme v prvním přiblížení představit hranice jako styk dvou krystalitů oddělených vrstvičkou amorfního nebo kvaziamorfního materiálu. V některých případech mohou být jednotlivé krystality odděleny tenkou vrstvičkou kyslíčnicku [6], [7]. U hranic s velkými úhly je potom plošný náboj určen obsazením povrchových stavů. Koncentrace ionizovaných povrchových hladin závisí na stupni obsazení povrchu zrn atomy plynů (většinou kyslíku) a podle známých rozdělovacích funkcí [2] na teplotě popř. intenzitě elektrického pole. K obsazení povrchu zrn kyslíkem může dojít buď při přípravě vzorku, nebo zvláště u tenkých vrstev, difúzí po hranicích zrn po vyjmutí vzorku z vakua. Deformaci energetických pásů způsobenou plošným povrchovým nábojem lze počítat z Poissonovy rovnice [2]. Výška intergranulární bariéry je rovna součtu energií qV_s od zakřivení pásů a Φ_0 od pásové struktury amorfni nebo oxidové vrstvy [8], jak je znázorněno na obr. 2.



Obr. 2. Pásový model styku dvou zrn.

KONCENTRACE VOLNÝCH ELEKTRONŮ A DĚR

Povrchové stavy lokalizované na rozhraní krystalitů mohou nezanedbatelným způsobem ovlivnit koncentraci volných nosičů náboje v jednotlivých zrnech, podobně jako ovlivňuje povrch koncentraci nosičů v tenké vrstvě [9], [10]. K jejich ionizaci dochází pouze na úkor elektronů odčerpávaných z objemu krystalitů. Tím dochází v materiálech typu *N* ke snižování koncentrace *n* volných elektronů a v materiálech typu *P* ke zvyšování koncentrace *p* volných děr. Průběh koncentrace volných elektronů $n(x)$ závisí na tvaru potenciálu $V(x)$, který je řešením Poissonovy rovnice:

$$n(x) = N_c \exp \{ - [qV(x) - E_F]/kT \}, \quad (4)$$

kde N_c je hustota stavů u dna vodivostního pásu a E_F energie Fermiho hladiny. Řešení Poissonovy rovnice je zatím úspěšné jen v jednoduchém lineárním modelu [11] nebo netypickém případě kulových zrn [12] a u strmých akumulovaných nebo odčerpávaných oblastí. V modelu s identickými zrny je výhodné definovat efektivní koncentraci vztahem

$$n_{\text{ef}} = \frac{1}{V} \int_{(\text{Zrno})} n(x, y, z) dV, \quad (5)$$

kde V je objem zrna. V první aproximaci předpokládáme, že měřená Hallova konstanta je určena touto efektivní koncentrací nosičů [13]—[15]. Výpočet n_{ef} a výšky intergranulární bariéry dané povrchovou deformací enegetických pásů provedl Seto [11] v následujícím lineárním modelu při koncentraci ionizovaných povrchových stavů N_s na jedno zrno, tj. $2N_s$ na rozhraní. Je-li počátek souřadnic na ose x ve středu krystalitů, potom hranice zrn leží v bodech $\pm L/2$, když L je rozměr zrna. U strmých odčerpáných vrstev je neodčerpáná oblast ohraničena body $\pm l$. Při dané velikosti krystalitu popř. zvolených hodnotách N_D a N_s existují dvě řešení pro následující dvě podmínky:

$$(a) \quad L N_D < N_s,$$

$$(b) \quad L N_D > N_s.$$

V prvním případě je celý krystalit odčerpán, povrchové stavy na hranicích zrn jsou jen částečně zaplněny a $l = 0$. Výška potenciální intergranulární bariéry je

$$V_B = \frac{qL^2 N_D}{8\kappa}. \quad (6)$$

Kompletní odčerpání nosičů může podle (6) vést, zvláště u jemně krystalických materiálů k tomu, že se polykrystalický polovodič chová obdobně jako monokrystal ($V_B \rightarrow 0$) s hlubokými příměsnými hladinami, jehož koncentrace se blíží intrinsické. Takto vysvětluje van den Broek [16] vlastnosti PbO vrstev ve snímací televizní elektronce typu Plumbikon.

V případě (b) je pouze povrchová část zrna ochuzena o elektrony a $l \neq 0$. Výška potenciální bariéry je

$$V_B = \frac{qN_s^2}{2\kappa N_D} \quad (7)$$

a v neodčerpané oblasti je $n = n_b$. Efektivní koncentraci vypočteme dosazením nalezené funkce $V(x)$ do (4) a (5) a integrací v příslušných mezích:

$$n_{\text{ef}} = n_b \left[1 - \frac{N_s}{L N_D} \left(1 - \frac{\text{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} A \right)}{A} \right) \right], \quad (8)$$

kde $A = 2qN_s(2\pi\kappa kTN_D)^{1/2}$. Výraz v kulaté závorce vztahu (8) můžeme považovat za korekční faktor, který se při vhodném poměru $N_s > 5 \cdot 10^4 N_D^{1/2}$ při $T = 300$ K a $\kappa_{\text{rel}} = 10$ blíží 1. V případech, kdy lze tento korekční faktor položit roven 1, můžeme vztah (8) odvodit z elementární úvahy založené na tom, že jsou všechna povrchová centra ionizována elektrony odčerpávanými rovnoměrně z celého objemu zrna. Při rozšíření původního lineárního modelu na model s identickými krychlovými zrny potom musí platit podmínka pro úbytek koncentrace volných elektronů δn :

$$\delta n \cdot L^3 = 6N_s L^2 \quad (9)$$

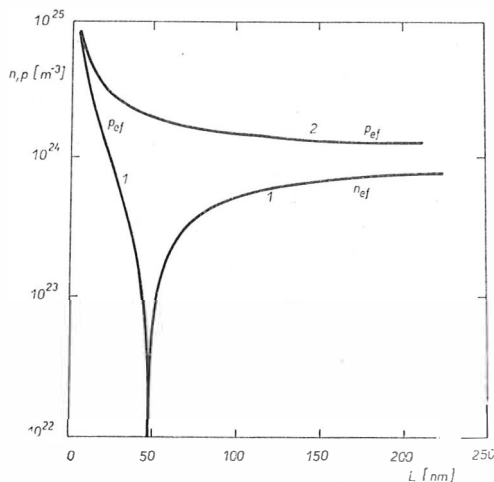
a tedy

$$n_{\text{ef}} = n_b \left(1 - \frac{6N_s}{n_b L} \right). \quad (10)$$

U polovodičů s vodivostí typu *P* je nutno v závorce vztahu (10) změnit znaménko. Koncentrace děr vlivem povrchových akceptorů roste, protože elektrony potřebné k ionizaci povrchových stavů jsou odčerpány z valenčního pásu

$$p_{\text{ef}} = p_b \left(1 + \frac{6N_s}{p_b L} \right). \quad (11)$$

Případ p_{ef} řešil také Landwehr [17] v lineárním modelu a došel k obdobnému výrazu s korekčním faktorem blízkým faktoru ze vztahu (8). U amfoterních polovodičů s vodivostí typu *n* se při $\delta n > n_b$ změni typ vodivosti a vznikne inverzní oblast. V obrázku 3 jsou vyneseny závislosti efektivních koncentrací elektronů a děr vypočtených podle zjednodušeného vztahu (10) na velikosti krystalitů pro $N_s = 8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ a $n_b, p_b = 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Při konstantní velikosti zrna má závislost koncentrace n_{ef} (popř. elektrické vodivosti σ) na koncentraci donorů ($N_D = n_b$ při úplné ionizaci donorů) anomální průběh. Při zvyšování N_D dochází nejprve ke kompenzaci povrchových stavů a teprve při dalším



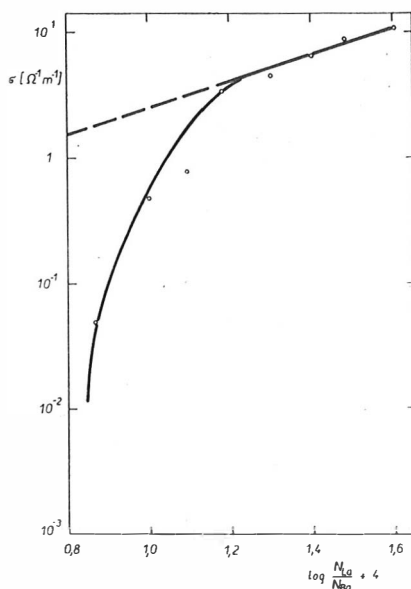
●br.3. Závislost efektivních koncentrací elektronů a děr na rozměru zrn pro typ *N* (křivka 1) i typ *P* (křivka 2) materiálu.

zvyšování N_D k růstu n_{ef} popř. σ , jak ukazuje experimentálně zjištěná závislost [18] elektrické vodivosti keramiky $\text{Ba}(\text{La})\text{TiO}_3$ připravené oxalátovou metodou na koncentraci La uvedená v obr. 4.

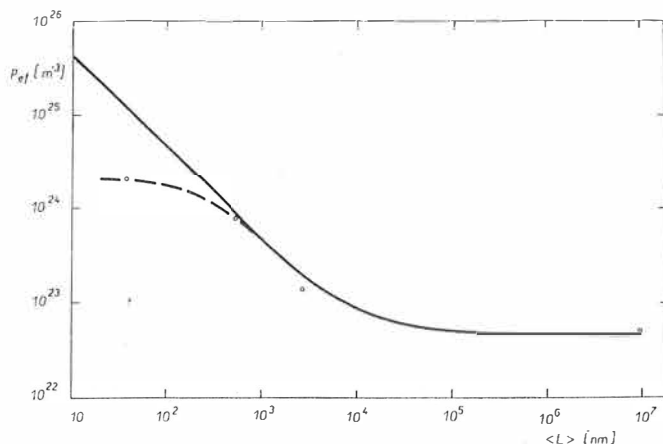
Orientační porovnání vztahu (11) s experimentem jsme provedli u vzorků vrstev *Te* popsanych v pracích [10], [19]. Závislost p_{ef} na $\langle L \rangle$ je pro tyto vzorky vynesena v obr. 5, kde $\langle L \rangle$ značí střední rozměr zrn. Teoretická závislost je vynesena plnou čarou pro $N_A = p_b = 4,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ a $N_s = 7,3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Nalezené hodnoty N_A a N_s dobře souhlasí s hodnotami zjištěnými měřením tenkých vrstev, přičemž N_s je rovno hustotě ionizovaných povrchových stavů lokalizovaných na povrchu vrstvy.

Odehylna experimentálního průběhu od teoretické křivky při malých rozměrech zrn souvisí s vlivem velikosti zrna na koncentraci volných nosičů náboje.

Pokud je velikost zrna dostatečně větší než dvě Debyeovy délky, lze použít aproximativních vztahů (10) popř. (11). Blíží-li se rozměr zrna $2L_D$ nebo je menší, zasahuje potenciál $V(x)$ až do středu zrna a mění zde polohu Fermiho hladiny [16], [56], jak je schematicky znázorněno v obr. 6. Podle práce [56] se Fermiho hladina v případě akceptorových povrchových hladin přemísťuje s klesajícím rozměrem zrna k valenčnímu pásu. Tím koncentrace děr uvnitř

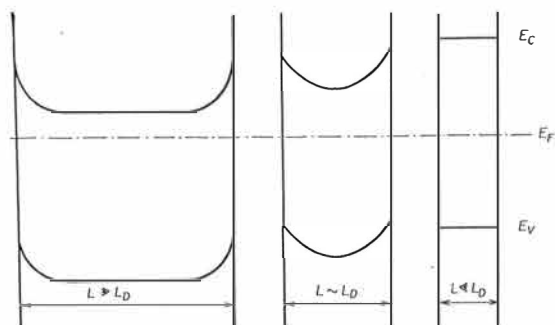


Obr. 4. Závislost měrné elektrické vodivosti keramiky $\text{Ba}(\text{La})\text{TiO}_3$ na koncentraci La.



Obr. 5. Závislost efektivní koncentrace děr na středním rozměru zrna tlustých vrstev Te.
Teoretická závislost je vynesena plnou čarou pro
 $N_A = 4,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ a $N_s = 7,3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2}$.

zrna v polovodiči typu P roste a koncentrace elektronů v polovodiči typu N klesá. Současně však klesá koncentrace děr v povrchové oblasti zrna daná zakřivením pásů a roste povrchová koncentrace elektronů. Výsledná závislost efektivní koncentrace volných děr, která je kompromisem mezi oběma efekty, je v případě $L \leq 2L_D$ menší, než by odpovídalo závislosti podle vztahu (11) [58].



Obr. 6. Vliv velikosti zrna na pásové energetické schéma zrna.

Zajímavý důsledek vyplývá z uvedené teorie pro termistory s vysokým kladným TKR. Tyto materiály založené na bázi polovodivého heterovalentně substituovaného BaTiO_3 mění v oblasti Curieovy teploty svůj odpor o několik řádů. Vysvětlení jejich funkce spočívá v představě o vzniku intergranulární potenciální bariéry o výšce V_B [20]. Odpor takového materiálu lze, jak bude ukázáno v další části článku, v prvním přiblížení popsat vztahem

$$\varrho = \varrho_0 \exp \left(\frac{qV_B}{kT} \right). \quad (12)$$

Při přechodu z feroelektrické oblasti do paraelektrické klesá řádově permittivita BaTiO_3 , a tím podle vztahu (7) vzroste výška bariéry. Pro poměr měrných odporů v paraelektrické (index 1) a feroelektrické (index 2) oblasti potom vzhledem k $\kappa_2 \gg \kappa_1$ přibližně platí:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \exp \left[\text{konst} \frac{N_s^2}{N_D} \right]. \quad (12a)$$

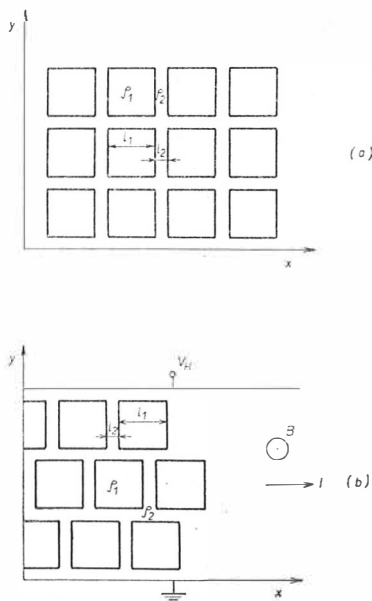
TKR posistoru je tedy podle této teorie závislý především na koncentraci ionizovaných povrchových stavů na hranicích zrn.

Potíže s exaktním řešením problému vyplývají především z obtížnosti řešení Poissonovy rovnice pro trojrozměrný krystalit vhodného tvaru. Uvedené aproximativní výrazy však ve většině případů vyhovují v prvním přiblížení i pro kvantitativní hodnocení experimentálních dat.

TRANSPORTNÍ JEVY V RÁMCI GEOMETRICKÉHO MODELU

Geometrickým modelem polykrystalického materiálu budeme rozumět model složený z identických, pravidelně rozmístěných zrn, většinou ve tvaru krychlí o hraně l_1 , obklopených druhou fází ve vrstvě o konstantní tloušťce l_2 .

Základním nedostatkem této aproximace je zanedbání deformace energetických pásů na hranicích fází a tvorby bariér v intergranulárních oblastech. Přes tento nedostatek je geometrický model používán již více než 25 let a v posledních letech jsou znovu činěny pokusy o jeho upřesnění. Dvě nejběžnější uspořádání geometrického modelu jsou uvedeny v obr. 7.



●br. 7. Dva geometrické modely polykrystalické látky.

V označení, které budeme dále používat, zachováváme index 1 pro zrno a index 2 pro mezizrnnou fázi. Pro zjednodušení odvozených vztahů zavedeme podle [21] — [23] následující bezrozměrné parametry:

$$\alpha = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}, \quad \beta = \frac{l_2}{l_1}, \quad b = \frac{\mu_2}{\mu_1}, \quad (13)$$

kde ϱ_i je měrný elektrický odpor a μ_i pohyblivost nosičů proudu.

První pokus o řešení základních transportních problémů v polykrystalickém polovodiči podal v roce 1950 Volger [13]. Jednoduchým výpočtem podle modelu z obr. 7a našel pro efektivní hodnoty měrného odporu a Hallovy konstanty R :

$$\varrho_{\text{ef}} = \varrho_1 \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \right), \quad R_{\text{ef}} = R_1 \left(1 + w\beta^2 \frac{R_2}{R_1} \right), \quad (14)$$

kde $0 < w < 1$. Protože obvykle bývá $\beta \ll 1$, závisí na nehomogenitách více odpor než Hallova konstanta. Je-li ještě $R_1 \simeq R_2$, platí $R_{\text{ef}} = R_1$ a měřená Hallova konstanta je určena koncentrací nosičů v zrnech. Pokus o zlepšení Volgerovy teorie prezentovaný v práci [24] nepřinesl nic nového, protože k ϱ_{ef} z (14) autoři započítali pouze paralelní odpor nereálných kanálů tvořených

druhou fází. Vznik těchto kanálů je největším nedostatkem modelu podle obr. 7a. Je samozřejmé, že žádný model s identickými pravidelně rozmístěnými zrnny neodpovídá reálné struktuře polykrystalického materiálu. Každé zobecnění však vede ke komplikacím ve výpočtech, a proto se hledá nejjednodušší vyhovující model. K upřesnění Volgerových vztahů (14) i geometrického modelu obecně byla provedena řada prací. Prvním krokem může být obecnější výraz pro odpor, který lze snadno z Volgerova modelu odvodit:

$$\varrho_{\text{ef}} = \varrho_1 \left[(1 + \alpha\beta)^{-1} + \frac{\beta}{\alpha} (1 + \beta)^{-1} \right]. \quad (15)$$

Obdobný výraz je v práci Salamy a spol. [25]. V případě, že platí $\beta \ll 1$ a současně $\alpha \beta \ll 1$, přechází (15) v původní vztah (14).

Zásadní potíž při konstrukci obecnějšího geometrického modelu záleží v tom, že nelze vytvořit model s identickými zrnny a konstantní tloušťkou intergranulární fáze, který netvoří alespoň v jednom směru souvislé kanály druhé fáze. Blount a spol. [21] použili ve své práci zaměřené na vysvětlení funkce polykrystalických fotoodporů a foto-Hallovu jevu v PbS a PbSe model podle obr. 7b, v němž jsou kanály odstraněny alespoň ve směru Hallova napětí, tj. ve směru osy x . Výpočty vedou k dosti komplikovaným výrazům pro koncentraci n a Hallovu pohyblivost μ nosičů proudu, které lze nalézt v citované práci. Pokud se omezíme na oblast $\alpha, \beta \ll 1$ a $b < 1$, potom dostáváme výrazy stejné jako z Volgerovy teorie:

$$n_{\text{ef}} = n_1 \left(1 + \frac{b\beta^2}{\alpha} \right)^{-1}, \quad \mu_{\text{ef}} = \mu_1 \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \right)^{-1}. \quad (16)$$

Již v práci [21] se autoři pokusili v dalším přiblížení odstranit negativní vliv kanálů ve směru osy x tím, že uvažovali proud vzorkem odpovídající chaoticky rozloženým zrnům podle Volgerova výrazu pro odpor (14). Tak dostali opět pro $\alpha, \beta \ll 1$ a $b < 1$ výrazy:

$$n_{\text{ef}} = n_1 \left(1 + \frac{b\beta}{\alpha} \right)^{-1}, \quad \mu_{\text{ef}} = \mu_1 \left(1 + \frac{\beta}{\alpha} \right)^{-1} \left(1 + \frac{b\beta}{\alpha} \right). \quad (17)$$

V poslední práci, která se snaží o upřesnění geometrického modelu, použili Višćakas, Lipskis a Sakalas [22], [23] opět modelu z obr. 7b s tím rozdílem, že nechali protékat proud ve směru osy y , Hallovo napětí měřili ve směru osy x . Uvádí pouze výsledky pro limitní případy $\beta \ll \alpha$ a $\alpha \ll \beta$. Všechny teorie v limitě $\beta \ll \alpha$ dávají shodné výrazy, totiž $n_{\text{ef}} = n_1$ a $\mu_{\text{ef}} = \mu_1$, což však můžeme považovat pouze za nultou aproximaci. Již první korekční členy se u jednotlivých teorií liší, jak lze z uvedených rovnic snadno odvodit. Největší potíž vzniká u opačné nerovnosti $\beta \gg \alpha$, protože podle Volgera, Višćakase i Blountova vztahu (16) může efektivní pohyblivost klesat až k nule, což je nelogické, vzhledem k tomu, že v tomto modelu neuvažujeme bariéry na hranicích zrn ani jiný přídavný zdroj rozptylu nosičů náboje. Jedině vztah (17) dává v uvažovaném přiblížení rozumný výsledek, $\mu_{\text{ef}} = \mu_2$, to znamená, že by mělo v geometrickém modelu pro efektivní pohyblivost platit

$$\mu_2 \leq \mu_{\text{ef}} \leq \mu_1. \quad (18)$$

V dosud neuvažovaném případě $\alpha > 1$ je v prvním přiblížení měrný elek-

trický odpor roven odporu zrn. Výpočet R a μ vede ke komplikacím, protože vodivější intergranulární fáze tvoří zkrat pro Hallovo napětí.

FENOMENOLOGICKÝ BARIÉROVÝ MODEL

Fenomenologický bariérový model uvažuje existenci energetických bariér na hranicích zrn o výšce Φ . Vztah pro elektrickou vodivost bariéry se předpokládá analogický k vodivosti jiných systémů s bariérou, např. systému kov—polovodič.

První řešení podal v roce 1956 Petritz [26]. Vycházel z těchto předpokladů:

- Celkový odpor systému zrno—bariéra se skládá z odporu zrna ρ_1 a odporu bariéry ρ_b , přičemž $\rho_1 \ll \rho_b$, tzn. že lze odpor zrna zanedbat.
- Proud bariérou je popsán analogicky proudem kontaktem kov—polovodič [27]:

$$j = q\langle v \rangle n_1 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \left(\exp \frac{q\Delta V_b}{kT} - 1\right), \quad (19)$$

kde $\langle v \rangle$ je střední termická rychlost nosičů, n_1 jejich koncentrace v zrnech a ΔV_b je spád napětí na bariéře.

- Následkem velkého počtu bariér N_1 na jednotku délky je

$$\frac{\Delta V_b}{kT} \ll 1. \quad (20)$$

Za těchto předpokladů je efektivní vodivost rovna:

$$\sigma_{\text{ef}} = \frac{q^2 \langle v \rangle n_1 \langle L \rangle}{kT} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \quad (21)$$

kde $\langle L \rangle = N^{-1}$ je střední průměr zrna. Vztah (21) můžeme interpretovat v zásadě dvěma způsoby. Petritz předpokládal, že platí Volgerův vztah (14), v přiblížení $R_{\text{ef}} = R_1$ a pro pohyblivost nosičů nalezl

$$\mu_{\text{ef}} = \frac{q\langle v \rangle \langle L \rangle}{kT} \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right). \quad (22)$$

Předexponenciální faktor ve (22) odpovídá v oboru platnosti klasické Maxwell—Boltzmannovy statistiky pohyblivosti určené rozptylem na hranicích zrn, pro něž platí, že střední volná dráha elektronu je rovna střednímu rozměru zrna:

$$\mu_g \equiv \frac{q\langle v \rangle \langle L \rangle}{kT}. \quad (23)$$

Vztah (22) tak popisuje pohyblivost určenou rozptylem na hranicích zrn a modifikovanou pravděpodobností překonání bariéry elektronem:

$$P = \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right). \quad (24)$$

Druhá interpretace vztahu (21) vychází z práce Neugebauerovy [28] a Andersonovy [29], kteří předpokládají rozdílné koncentrace elektronů v zrnech n_1 a oblastí bariéry n_2 . Pro výšku bariéry potom platí

$$\Phi = kT \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right). \quad (25)$$

Bariéru mohou překonat pouze elektrony volné na povrchu zrna, jejichž koncentrace je právě n_2 . Pokud považujeme hranice zrn za dominantní rozptylový faktor, lze vztah (21) psát ve tvaru:

$$\sigma = qn_2\mu_g. \quad (26)$$

Vzhledem k tomu, že ve většině případů odpovídá měřená Hallova konstanta koncentraci n_1 , je Petritzova interpretace přijatelnější.

Přechod od původní Petritzovy teorie k modelu s nezanedbatelným odporem zrn působí v rámci této fenomenologické teorie značné potíže. V principu se uvádí tři řešení. První používá aproximativní výraz z teorie polovodičů [33]:

$$\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1}, \quad (27)$$

kde μ_i jsou pohyblivosti dané různými typy rozptylu volných nosičů náboje včetně pohyblivosti formálně zavedené pro vliv bariér vztahem (22). Tento způsob řešení je použit např. v pracích [34]—[38]. Proti tomuto postupu lze vznést dvě zásadní námitky:

- Pohyblivost ve vztahu (22) nutno považovat za formálně zavedenou veličinu, která nemá fyzikální význam pohyblivosti nosičů.
- Vztah (27) platí i jako aproximace pouze v případě, že všechny rozptyly lze považovat za nezávislé (jde o sčítání pravděpodobností) a to opět platí pouze při střední volné dráze elektronu větší než střední rozměr zrna [44].

Ze stejného principu vycházejí metody řešící náhradní elektrický obvod sestavený z odporů přiřazených jednotlivým mechanismům transportu v zrnech a bariérových oblastech. Jednodušší model složený z odporů a diod použil Kuznicki [39]. Zde platí stejné námitky, které byly uvedeny výše. V pracích Šnejdara a Jerhota [40] je použito podstatně obecnější náhradní schéma, které vychází z představy o vzniku heteropřechodů na rozhraní zrna—zrno nebo zrno—intergranulární fáze—zrno. Autory odvozený formální vztah odpovídající výrazu (27) je výsledkem řešení náhradního obvodu a nelze mu přikládat smysl odpovídající sčítání pravděpodobností rozptylu nosičů proudu. V citovaných pracích [40] je řešena řada problémů elektrických vlastností polykrystalických polovodičů. I když lze proti některým představám autorů vznést námitky, lze tyto práce považovat v řešení řady problémů za významný pokrok v popisované problematice. Podobný přístup použil i Jakubowski v [57].

Druhý způsob řešení zavádí formálně vztah (22) popř. (21) do Volgerova výrazu (14) [41], což lze z fyzikálního hlediska považovat za neopodstatněné a experimentálně nepotvrzené [43].

Třetí metoda [30]—[32] zavádí jiný předexponenciální faktor do vztahu (22)

$$\mu_{ef} = \mu_1 \exp \left(- \frac{\Phi}{kT} \right), \quad (28)$$

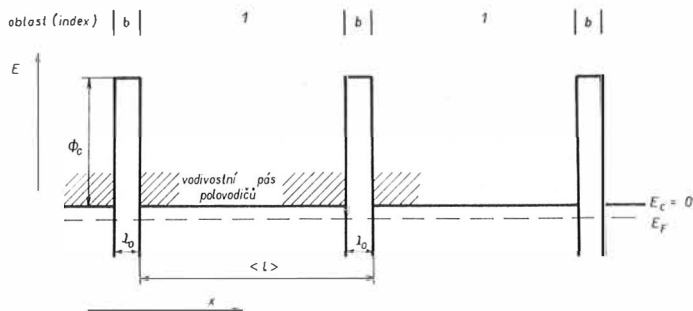
kde μ_1 je pohyblivost nosičů náboje v zrnech, která je ve vztahu (28) modifikována pravděpodobností překonání bariéry (24). Jak ukážeme dále, je tento výraz nejbližší exaktnímu řešení.

FYZIKÁLNÍ ŘEŠENÍ BARIÉROVÉHO MODELU

První exaktní řešení pohyblivosti elektronů v polykrytalickém materiálu s intergranulárními bariérami, v němž je střední volná dráha elektronů v zrnech menší než jejich střední rozměr, podali J. B. Bednarczyk a D. Bednarczyk [44]. Při výpočtu se omezili na nepropustné bariéry. Nalezenou závislost lze analyticky vyjádřit pouze pro $\Phi \geq 3,5kT$, kdy platí

$$\mu_{\text{ef}} = 2\mu_1 \exp\left(-\frac{0,935\Phi}{kT}\right). \quad (29)$$

Experimentálně lze teoretické závislosti (22) popř. (29) potvrdit pouze v oboru nepřilíživě nízkých teplot [6], [7], [44]. V oblasti nízkých teplot je experimentálně nalezená pohyblivost vyšší než předpovídá teorie. Espevik a spol. [45] tento efekt kvalitativně vysvětlují vlivem tunelování elektronů intergranulární bariérou. Exaktní teoretické řešení tohoto problému, které bylo publikováno Kubovým a Jandou [46], nyní stručně ukážeme.



Obr. 8. Zjednodušené pásové schéma polykrytalického polovodiče s intergranulárními bariérami.

Budeme předpokládat, že monokrytalická zrna s nedegenerovaným elektronovým plynem o koncentraci n_1 a pohyblivosti μ_1 jsou oddělena pravoúhlými energetickými bariérami o výšce Φ_0 a šířce λ_0 — obr. 8. Pro střední velikost krystalitů platí $\langle L \rangle \gg \lambda_0$. Postup řešení budeme demonstrovat na případě se zanedbatelným odporem zrna. Pro hustotu proudu tekoucího kolmo k bariéře (index $\perp$) platí [47]:

$$j_{\perp} = -\frac{2q}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} v_{\perp} \cdot f \cdot d^3k \cdot D(E_{\perp}), \quad (30)$$

kde $v_{\perp}$ je rychlost nosičů, f — Maxwell—Boltzmannova rozdělovací funkce, $\vec{k}$ vlnový vektor a $D(E_{\perp})$ koeficient propustnosti bariéry. Pro pravoúhlou bariéru platí při $E_{\perp} < \Phi_0$ [48]

$$D(E_{\perp}) = \cosh^{-2} \left[\beta \left(1 - \frac{E_{\perp}}{\Phi_0} - \frac{q\Delta V_b}{2\Phi_0} \right) \right], \quad (31)$$

ΔV_b je spád napětí na bariéře a

$$\beta = 2\pi(2m^*q)^{1/2} \hbar^{-1} \lambda_0 \Phi^{1/2}, \quad (32)$$

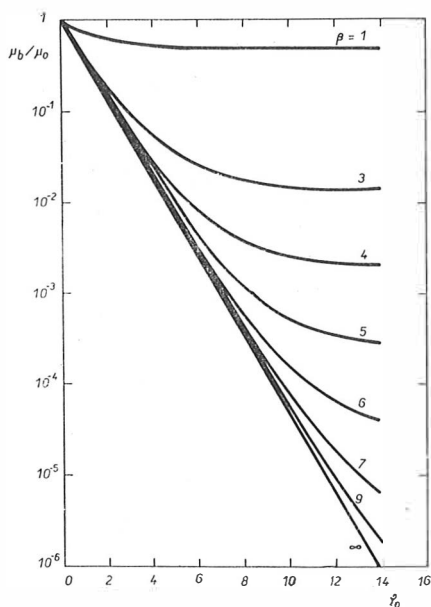
m^* je efektivní hmotnost nosičů náboje a $\hbar$ Plankova konstanta. Elektronů s energií $E_{\perp} > \Phi_0$ překonávají v prvním přiblížení bariéru podle zákonů klasické fyziky, a proto je

$$D = 1. \quad (33)$$

Dosažením potřebných výrazů do (30) dostaneme pro malá napětí

$$\mu_b = \mu_0 \int_0^{\infty} D(\varepsilon_{\perp}) e^{-\varepsilon_{\perp}} \cdot d\varepsilon_{\perp}, \quad (34)$$

kde $\mu_0 = \mu_g$ z (23) a $\varepsilon_{\perp} = E_{\perp}/kT$. Index b znamená, že jsme zanedbali odpor zrna. Koeficient propustnosti D podle (31) a (33) rozdělí v (34) interval integrace na dva $\langle 0, \Phi_0 \rangle$ a $\langle \Phi_0, \infty \rangle$, a tím se formálně rozdělí pohyblivost na 2 aditivní složky. První odpovídá termické emisi přes bariéru (22) a byla odvozena Petritzem, druhá pochází od kvantově mechanického tunelového jevu a je vyjádřena integrálem, který se musí počítat numericky [46]. Teoretické průběhy výsledných pohyblivostí jsou uvedeny v obr. 9. Podíl tunelových



Obr. 9. Teoretické průběhy pohyblivosti μ_b při započtení tunelových proudů.

proudů roste s rostoucím $\varphi_0 = \Phi_0/kT$ (klesající teplotou) a s klesajícím β (klesající tloušťkou bariéry). Křivka pro $\beta \rightarrow \infty$ odpovídá Petritzovu vztahu (22). Obdobně je v citované práci [46] uvedena teorie pro případ, ve kterém nelze odpor zrna zanedbat. Důležitým výsledkem teorie je závislost pohyblivosti na gradientu přiloženého napětí, protože umožňuje nalézt z těchto měření střední rozměr zrna:

$$\mu_b(\text{grad } U) = \mu_b(0) \left[1 + g(\varphi_0, \beta) \frac{q\langle L \rangle}{2kT} \text{grad } U \right] \quad (35)$$

a pro funkce g platí:

$$g(\varphi_0, \beta) = 2 - \frac{\mu_0}{\mu_b(0)} \cosh^{-2} \beta. \quad (36)$$

Teorie byla experimentálně ověřena měřením tlustých napařovaných vrstev Te [46] a kvantitativní souhlas byl velmi dobrý.

CHOVÁNÍ BARIÉRY V SILNÝCH ELEKTRICKÝCH POLÍCH

Keramické materiály na bázi ZnO s přidavky některých dalších kyslíčků vykazují v oblasti silných elektrických polí přiložených na intergranulární oblast silně nelineární V—A charakteristiky. Tyto charakteristiky se obvykle aproximují u nelineárních odporů (varistorů) vztahem

$$I = CU^\alpha, \quad (37)$$

kde α je koeficient nelinearity dosahující u klasických varistorů z SiC hodnot 3—7, kdežto u nových materiálů na bázi ZnO hodnot 20—50 [49]. Vztah (37) je v podstatě konvence a aproximuje skutečný průběh charakteristiky vždy jen v určitém intervalu napětí.

Varistorové hmoty na bázi ZnO obsahují minimálně 95 mol % základní složky. Zbytek tvoří některé další kyslíčnické (Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃, Sb₂O₃) a jejich úkolem je vytvořit mezi zrnky ZnO velmi tenké vrstvičky ($\lambda \simeq 10$ nm) vysoce odporového materiálu, který je nositelem nelineárních vlastností. Levinsonova a Philippova teorie [50], založená na Fowler—Nordheimově tunelování v silných elektrických polích, dělí V—A charakteristiku na 3 úseky. Při nízkých napětích předpokládá ohmickou vodivost, ale z předchozího odstavce je zřejmé, že musí platit vztah (35) a to umožňuje hlubší rozbor struktury vzorku. Druhý úsek odpovídá termické Schottkyho emisi přes bariéru snižovanou elektrickým polem [51]

$$j = j_1 \exp(BF^{1/2}), \quad (38)$$

kde

$$B = \frac{q}{kT} \left(\frac{q}{\pi\epsilon_2} \right)^{1/2},$$

F je intenzita elektrického pole v intergranulární oblasti a ϵ_2 její permitivita. Třetí úsek, oblast Fowler—Nordheimova tunelování, je popsán vztahem [51], [52]:

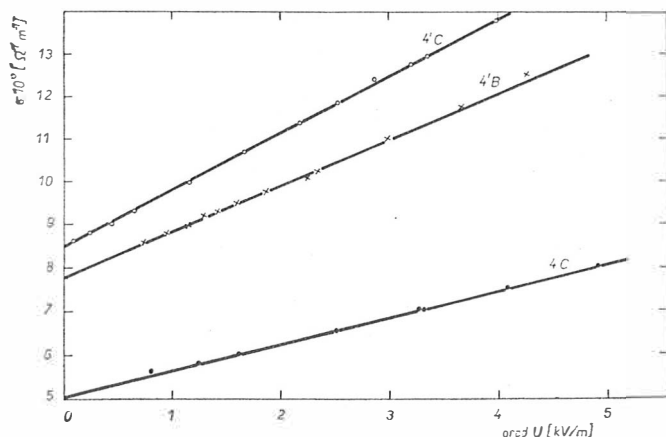
$$j = AF^2 \exp\left(-\frac{\gamma}{F}\right), \quad (39)$$

kde $\gamma = 8\pi(2m^*)^{1/2} \Phi^{3/2}(3\hbar q)^{-1}$. Všechny 3 úseky jsou experimentálně ověřeny na modelové hmotě v obr. 10—12. Doplníme-li měření V—A charakteristiky ještě měřením kmitočtové závislosti složek impedance (obr. 13), můžeme určit jednotlivé prvky struktury, protože platí [53]

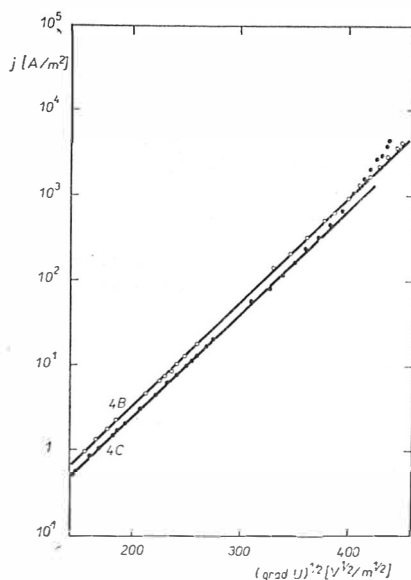
$$\kappa_2 = \frac{\lambda}{\langle L \rangle} \kappa_s, \quad (40)$$

kde κ_s je nízkofrekvenční permitivita vzorku, nalezená z Cole-Coleova diagramu [54]. Odpor zrn určíme z vysokofrekvenční limity reálné složky. Intenzita elektrického pole je vzhledem k velmi nízkému odporu zrn ($\rho_1 \approx 0,1 \Omega \text{ m}$):

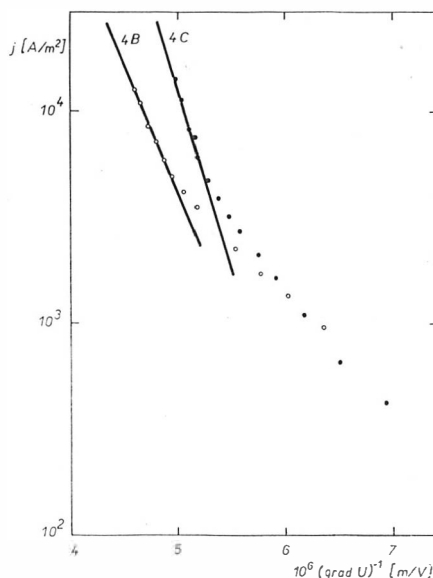
$$F = \frac{\langle L \rangle}{\lambda} \text{grad } U. \quad (41)$$



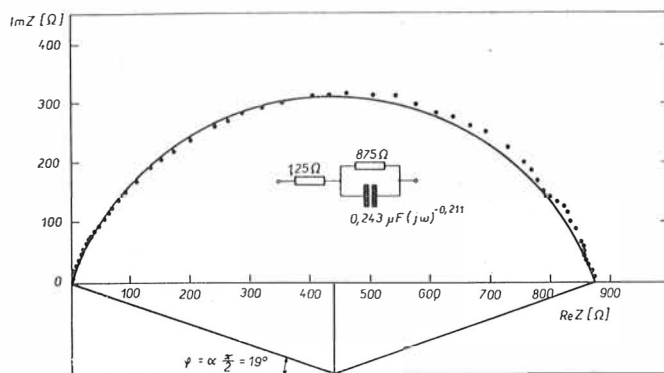
Obr. 10. Nízkonapěťové úseky $V-A$ charakteristik varistorů na bázi ZnO .



Obr. 11. Část $V-A$ charakteristik varistorů ZnO odpovídající Schottkyho emisi.



Obr. 12. Oblast Fowler—Nordheimova tunelování a $V-A$ charakteristik vzorků ZnO varistorů.



Obr. 13. Průběh frekvenční závislosti impedance vzorků ZnO v komplexní rovině. Posunutí středu kružnice pod reálnou osu odpovídá distribuci časové konstanty RC .

Tímto způsobem byly u modelových vzorků ZnO varistorů [55] nalezeny tyto parametry závislé na technologii: $\langle L \rangle = 4$ až $30 \mu\text{m}$, $\lambda = 4-5 \text{ nm}$, $\Phi_0 = 0,2-0,9 \text{ eV}$, $\kappa_2 = 9\%$, což je hodnota uváděná pro ZnO [57]. Koeficient nelinearity dosahoval maximálně hodnoty $\alpha = 20$. Pro maximum koeficientu nelinearity v oblasti Fowler-Nordheimova tunelování lze z definice (37) a vztahu (39) snadno nalézt vztah

$$\alpha = 2 + \frac{4}{3} \beta, \quad (42)$$

kde β je definováno vztahem (32).

Ukazuje se, že teoretické zvládnutí problému dává široké experimentální možnosti k detailnímu popisu vzorku, hmot i vlivu technologie, který je možno využít v dalším studiu a vývoji těchto hmot.

Z Á V Ě R

Znalosti teoretických vztahů mezi efektivní koncentrací a pohyblivostí nosičů proudu na straně jedné a parametry popisujícími polykrystalický polovodičový materiál na straně druhé jsou nutné pro (a) optimalizaci parametrů stávajících prvků využívajících polykrystalickou strukturu materiálu, (b) hledání nových aplikací, (c) možnosti nepřímého měření parametrů materiálu a sledování vlivu technologie jejich přípravy na výsledné vlastnosti vzorků.

Současné výsledky řešení závislosti efektivní koncentrace nosičů proudu na parametrech polykrystalické struktury jsou zatím ve stadiu prvních aproximací. Konfrontace těchto teorií s výsledky experimentu však ukazují, že je lze v mnoha případech k interpretaci experimentálních dat použít.

Jak bylo ukázáno v předchozích odstavcích, procházely teorie pohyblivosti nosičů proudu vývojem od prvních geometrických modelů sestavených ze zjednodušeného uspořádání vodivé a nevodivé fáze a později podrobně rozpracovaných přes fenomenologický bariérový model k prvním pokusům o fyzikální řešení transportu v modelu s potenciálními bariérami. Zpracování těchto fyzikálních řešení není zdaleka ukončeno. Dosud chybí jednotná teorie, která by popisovala jak transport náboje, tak i efektivní koncentraci s pomocí parametrů polykrystalické struktury, a která by zahrnovala i vliv sorbce atomů či molekul plynů na vnitřních površích vzorků, vliv koncentrace povrchových stavů a jejich energie, vliv přiložených napětí, teploty, velikosti zrna atd.

Je nutno vyřešit řadu teoretických problémů, vypracovat metody měření parametrů základních strukturních prvků, nalézt způsob popisu této struktury a přiřazení modelů vhodných pro další řešení a v neposlední řadě objasnit souvislosti mezi technologií přípravy vzorků a výslednou polykrystalickou strukturou. Domníváme se, že studium vlastností polykrystalických materiálů dává předpoklady k objevení nových efektů v intergranulárních oblastech. Podaří-li se v budoucnu tyto otázky vyřešit, lze očekávat další rozmach využití keramiky v elektronických obvodech.

Literatura

- [1] Vest R. M. in: *Physics of Electronic Ceramics* (ed. L. L. Hench, D. B. Dove), str. 99. New York 1971.
- [2] Many A., Goldstein Y., Grover N. B.: *Semiconductor Surfaces*. NHPC Amsterdam 1965.
- [3] Mataré A. F.: *Defect Electronics in Semiconductors*. Wiley Interscience 1971.
- [4] Flanagan R., Smoluchowski R.: *J. Appl. Phys.* **23**, 7 (1952).
- [5] Couling S. C. R., Smoluchowski R.: *J. Appl. Phys.* **25**, 1538 (1954).
- [6] Kubový A.: *Elektronové transportní jevy v polykrystalických vrstvách Te*. Kand. disert. práce, ÚFPL ČSAV, Praha a VÚEK, Hradec Králové 1973.
- [7] Kubový A., Janda M.: *Phys. stat. sol.* (a) **36**, 101 (1976).
- [8] Neugebauer C. A.: *J. Appl. Phys.* **39**, 3177 (1968).
- [9] Jerhot J., Šnejdar V.: *Czech. J. Phys.* **20**, 903 (1970).
- [10] Kubový A., Janda M.: *Phys. stat. sol.* (a) **35**, 471 (1976).
- [11] Seto J. Y. W.: *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [12] Bednarczyk D., Bednarczyk J., Wegrzyn A.: *Thin Solid Films* **36**, 165 (1976).

- [13] Volger J.: Phys. Rev. *79*, 727 (1950).
- [14] Abessonova L. N. et al.: Fiz. i tech. poluprov. *10*, 406 (1976).
- [15] Medešis A. S., Viščakas J. K.: Liet. fiz. rinkinys *14*, 991 (1974).
- [16] van den Broek J.: Philips Res. Repts. *22*, 367 (1967).
- [17] Landwehr G.: phys. stat. sol. *3*, 440 (1963).
- [18] Horský M.: soukromé sdělení.
- [19] Janda M., Kubovj A.: phys. stat. sol. (a) *35*, 391 (1975).
- [20] Heywang W.: Solid State Electron. *3*, 51 (1961), Z. angew. Phys. *16*, 1 (1963).
- [21] Blount G. H., Bube R. H., Robinson A. L.: J. Appl. Phys. *41*, 2190 (1970).
- [22] Viščakas J. K., Lipskis K. K., Sakalas A. P.: Liet. fiz. rinkinys *11*, 799 (1971).
- [23] Lipskis K., Sakalas A., Viščakas J.: Phys. stat. sol. (a) *4*, K 217 (1971).
- [24] Kobendza A., Chorazy M.: Elektronika (Poland) *9*, 236 (1970).
- [25] Salama C. A. T., Tucker T. W., Young L.: Solid State Electronics *10*, 339 (1967).
- [26] Petritz R. L.: Phys. Rev. *104*, 1508 (1956).
- [27] Frank H.: *Polovodiče v teorii a praxi*. SNTL, Praha 1955.
- [28] Neugebauer C. A.: J. Appl. Phys. *39*, 3177 (1968).
- [29] Anderson J. C.: Thin Solid Films *18*, 239 (1973).
- [30] Berry W. B., Jayadevaiah T. S.: Thin Solid Films *3*, 77 (1969).
- [31] Bagočjunajte R. I. et al. ve sborníku: *Tonkije plenki i ich primenenie*, vyp. 3, str. 69, Vilnius 1970.
- [32] Ling C. H., Anderson J. C.: Thin Solid Films *15*, 355 (1973).
- [33] Anselm A. I.: *Vveděnjie v teoriju poluprovodnikov*. Moskva—Leningrad 1962.
- [34] Waxman A. et al.: J. Appl. Phys. *36*, 168 (1965).
- [35] Tiagi M. S.: phys. stat. sol. (a), *30*, 609 (1975).
- [36] Šnejdar V., Jerhot J.: Čs. čas. fyz. *A 22*, 171 S (1972).
- [37] Kazmerski L. L., Berry W. B., Allen C. W.: J. Appl. Phys., *43*, 3515 (1972).
- [38] Ramey R. L., McLennan W. D.: J. Appl. Phys. *38*, 3491 (1967).
- [39] Kuznicki Z. T.: Thin Solid Films *33*, 349 (1976).
- [40] Jerhot J., Šnejdar V.: Thin Solid Films *37*, 303 (1976), Šnejdar V., Jerhot J.: *Electrical conductivity and Hall mobility in polycrystalline semiconductors*. Studie ČSAV, v tisku.
- [41] Berger H.: phys. stat. sol. *1*, 739 (1961).
- [42] Berger H., Janiche G., Rachovskaya N. G.: phys stat. sol. *33*, 417 (1969).
- [43] Lipskis K., Sakalas A., Viščakas J.: phys. stat. sol. (a) *5*, 739 (1971).
- [44] Bednarczyk J., Bednarczyk D.: Acta Phys. Polon. *36*, 1011 (1969).
- [45] Espevik Š., Wu Ch., Bube R. H.: J. Appl. Phys. *42*, 3513 (1971).
- [46] Kubovj A., Janda M.: Phys. stat. sol. (a) *40*, 225 (1977).
- [47] Duke C. B. ve sborníku: *Tunneling Phenomena in Solids*, (ed. E. Burstein, S. Lundqvist). Plenum Press New York 1969.
- [48] Blochincev D. I.: *Základy kvantové mechaniky*. NČSAV, Praha 1956.
- [49] Matsuoka M.: Jap. J. Appl. Phys. *10*, 736 (1971).
- [50] Levinson L. M., Philipp H. R.: J. Appl. Phys. *46*, 1332 (1975); *47*, 3116 (1976).
- [51] Hill R. M.: Thin Solid Films *1*, 39 (1967).
- [52] Simmons J. G.: J. Phys. D.: Appl. Phys. *4*, 613 (1971).
- [53] Koops C. G.: Phys. Rev. *83*, 121 (1951).
- [54] Cole K. S., Cole R. H.: J. Chem. Phys. *9*, 341 (1941).
- [55] Kubovj A. et al.: 5. konference čs. fyziků v Košicích 1977, v tisku.
- [56] Volkenštejn F. F.: *Fiziko-chimija pověrchnosti poluprovodnikov*. Nauka, Moskva 1973.
- [57] Jakubowski A.: Bull. Acad. Polonaise des Sciences, Ser. sci. techn. *24*, 477 (1976).
- [58] Kubovj A.: bude publikováno.