

CONDUCTIVITATEA ELECTRICĂ DE TIP MOTT ÎN STRATURILE SUBȚIRI POLICRISTALINE DE ZnS_xSe_{1-x}

Popa Mihail, *dr. în științe fizico-matematice, conf. univ., Facultatea de Științe Reale, Economice și ale Mediului, USARB*

The temperature dependence of the electrical conductivity of ZnS_xSe_{1-x} thin layers was studied during a heat treatment consisting of a series of successive heating and cooling in the temperature range 300 - 500K. Measurements have shown that the thermal activation energy of the low temperatures ($\Delta E_1 = 0.13 - 0.43$ eV) is much smaller than the thermal activation energy in temperature ($\Delta E_2 = 0.43 - 1.89$ eV). In both fields of measurements the thermal activation energy increases with increasing of sulfur content of the thin layers. It has been found that at low temperatures in respective layers the dominant mechanism of electrical conduction is Mott type conduction.

INTRODUCERE

Dintre parametrii caracteristici ai materialelor semiconductoare, un interes special prezintă conductivitatea electrică. Măsurarea conductivității electrice a straturilor subțiri semiconductoare constituie o problemă deosebit de dificilă, deoarece depinde de o serie de factori ale căror acțiuni nu pot fi separate și anume forma și dimensiunile eșantionului, valoarea tensiunii electrice aplicate, temperatura, presiunea, natura materialului din care sunt confecționați electrozii, natura și presiunea gazului din incinta de măsurare, etc.

Articolul respectiv își propune scopul de a prezenta unele rezultate experimentale cu privire la dependența de temperatură a conductivității electrice ale straturilor subțiri semiconductoare de ZnS_xSe_x . Pentru explicarea valorilor mici ale energiei de activare termică a conducției electrice ne propunem să examinăm valabilitatea modelului Mott în aceste straturi extrem de rezistive.

DETALII EXPERIMENTALE

Straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , cu grosimi cuprinse între 0,2 și 1,0 μm , au fost obținute prin metoda evaporării termice în volum cuasiînchis. Pentru obținerea celulelor de măsură de tip suprafață s-au depus inițial prin evaporare termică în vid în volum cuasiînchis straturile de ZnS_xSe_{1-x} pe suporturi de sticlă Corning pentru valori ale lui x cuprinse între 0 și 1. Deasupra straturilor s-au depus electrozi cu grosimi de 1–2 μm , la distanța de circa 5–7 mm unul de altul. Se pot obține celule de măsură și dacă inițial evaporăm substraturile, iar deasupra stratul de ZnS_xSe_{1-x} [1].

Temperatura evaporatorului, T_{ev} , a fost măsurată cu un termocuplu de tip Pt/PtRh și putea varia între 700 K și 1500 K. Temperatura suportului în timpul depunerii, T_{sub} , a fost măsurată cu un termocuplu Fe-Constantan. Analiza XRD au stabilit că straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} au o structură cubică, de tip blendă de zinc, cu o puternică orientare a cristalitelor după planul cristalin (111). Analizele SEM și AFM au arătat că filmele sunt omogene, continue și stoichiometrice [1].

Rezistența electrică a straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x} a fost măsurată în mod direct cu un multimetru de model Keithley 6517 în curent continuu prin metoda celor două sonde, iar temperatura probei a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu de cupru-constantan.

Rezultate experimentale

Dependența de temperatură a conductivității electrice

Dependențele de temperatură a conductivității electrice pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} , a fost studiată în timpul unor tratamente termice constând din o serie de încălziri și răciri succesive (cu rata de temperatură 6K/min) efectuate în domeniul de temperaturi 300-500K. Se observă că în timpul primei încălziri are loc o creștere accentuată a conductivității electrice, iar spre sfârșit creșterea lui σ se mai diminuează, ca la final să rămână o valoare constantă. În timpul primei răciri, cât și în următorul ciclu de încălzire-răcire curbele devin reversibile și prezintă două porțiuni distincte:

- prima porțiune, situată în domeniul temperaturilor mici, în care se presupune că straturile prezintă o *conducție extrinsecă*;
- a doua porțiune, în care se consideră *conducția intrinsecă*, situată în domeniul temperaturilor mai ridicate.

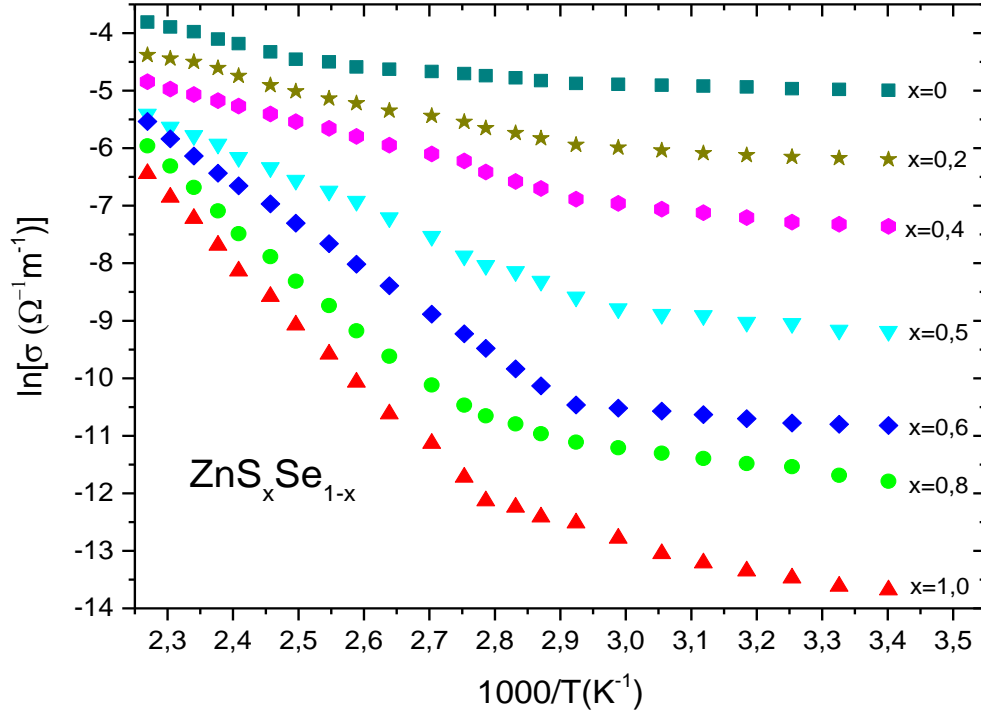


Fig. 1. Dependențele de tip $\ln\sigma = f(10^3/T)$ (II încălzire) pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} .

Pentru straturile cu diferite valori ale lui x au fost selectate separat dependențele de temperatură ale conductivității electrice pentru cea de-a II-a încălzire, care au prezentate toate pe același grafic din Fig. 1. Se observă că odată cu creșterea lui x conductivitatea se deplasează în domeniul valorilor mai mici, iar panta acestor dependențe crește. Din pantele curbelor $\ln\sigma = f(10^3/T)$ au fost determinate valorile de activare termică pentru domeniul conducției intrinseci ΔE_1 și pentru domeniul conducției extrinseci ΔE_2 , care sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Valorile energiei de activare termică pentru straturile de ZnS_xSe_{1-x}

x	0	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
ΔE_1 , eV	0,43	0,57	0,74	1,05	1,34	1,62	1,89
ΔE_2 , eV	0,43	0,57	0,74	1,05	1,34	1,62	1,89

Observăm că energia de activare termică în domeniul temperaturilor mici ($\Delta E_1 = 0,13-0,43$ eV) este mult mai mică decât energia de activare termică în domeniul temperaturilor mari ($\Delta E_2 = 0,43-1,89$ eV). În ambele domenii de măsurători energia de activare termică avansează odată cu creșterea conținutului de sulf din straturile subțiri.

În conformitate cu modelul bandă-bandă, în domeniul conducție intrinseci, energia de activare termică este egală cu jumătate din lățimea benzii interzise a materialului ($\Delta E_2 = E_g / 2$). Observăm că pentru straturile cu $x = 0,6, 0,8$ și $1,0$ această regulă se îndeplinește. Valorile mai mici ale ΔE_2 pot fi asociate tranzițiilor nivel donor – bandă de conducție și bandă de valență - nivel acceptor. Nivelele donore, Zn_i , sunt situate mai jos de minimul benzii de conducție ($\Delta E_d = 0,90$ eV) [2], iar nivelele acceptoare, V_{Se} , sunt localizate mai sus de marginea superioară a benzii de valență ($\Delta E_a = 0,01$ eV) [3, 4]. În domeniul de temperaturi ($k_B T = 0,026-0,043$ eV) impuritățile puțin adânci (donorii și acceptorii) sunt ionizate termic [4] și nivelul Fermi este situat aproape de mijlocul benzii interzise.

Valorile mici ale lui ΔE_1 indică că saltul purtătorilor din stările localizate în sau din groapa de potențial Coulomb probabil este un mecanism de transport dominant în aceste straturi. Rezultate similare pentru energia de activare termică ale straturilor de ZnS_xSe_{1-x} au fost obținute și de Ganguly A. [5] și Venkata Subbaiah [6, 7].

Vom examina care din modele Mott [8-10] sau Efros-Shklovskii [11-12] poate fi aplicat pentru transportul în salt în aceste straturi subțiri înalt rezistive.

1. Conductivitatea în sistemele dezordonate

În sistemele tridimensionale, Mott [8-10, 13] a presupus că densitatea de stări (DOS) este constantă în vecinătatea nivelului Fermi, iar transportul electronic are loc sub formă unor salturi tunelare, cu energie de activare variabilă și variable range hopping, însoțită de emisia sau absorbția de fononi. Acest regim poate fi descris de relația:

$$\rho = \rho_{Mott} \exp\left(\frac{T_{Mott}}{T}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad (1)$$

unde ρ_{Mott} este un parametru al rezistenței, iar T_{Mott} este temperatura caracteristică.

Pe de altă parte, Efros și Shklovskii (ES) [11-13], au arătat că pe distanțe lungi interacțiunile electron-electron creează o groapă Coulomb mică (CG). Prin urmare, în sistemele tridimensionale densitatea de stări se exprimă printr-o relație de forma $N(E) \sim (E-E_F)^{1/2}$. Cu această ipoteză rezistivitatea se poate comporta sub forma:

$$\rho = \rho_{ES} \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

unde ρ_{ES} și T_{ES} sunt constante.

Ecuția universală, ce îmbină ambele relații (1) și (2), este [13]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p, \quad (3)$$

unde $p=(n+1)/(n+4)$. Valoarea lui T_0 și ρ depinde de densitatea stărilor localizate $N(E_F)$ în vecinătatea nivelului Fermi. Deoarece cu micșorarea temperaturii lărgimea benzii energetice E_g , în care de află stările ce participă la transferul prin salt, se micșorează continuu, mărimea $p < 1$. În cazul saltului cu interval variabil Efros-Shklovskii $n=2$ și $p=0,5$, iar în cazul saltului cu interval variabil Mott $n=0$ și $p=0,25$.

Ținând cont, că conductivitatea electrică este invers proporțională rezistivității electrice ($\sigma = 1/\rho$), putem scrie relația (3) sub forma [14]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^p\right), \quad (4)$$

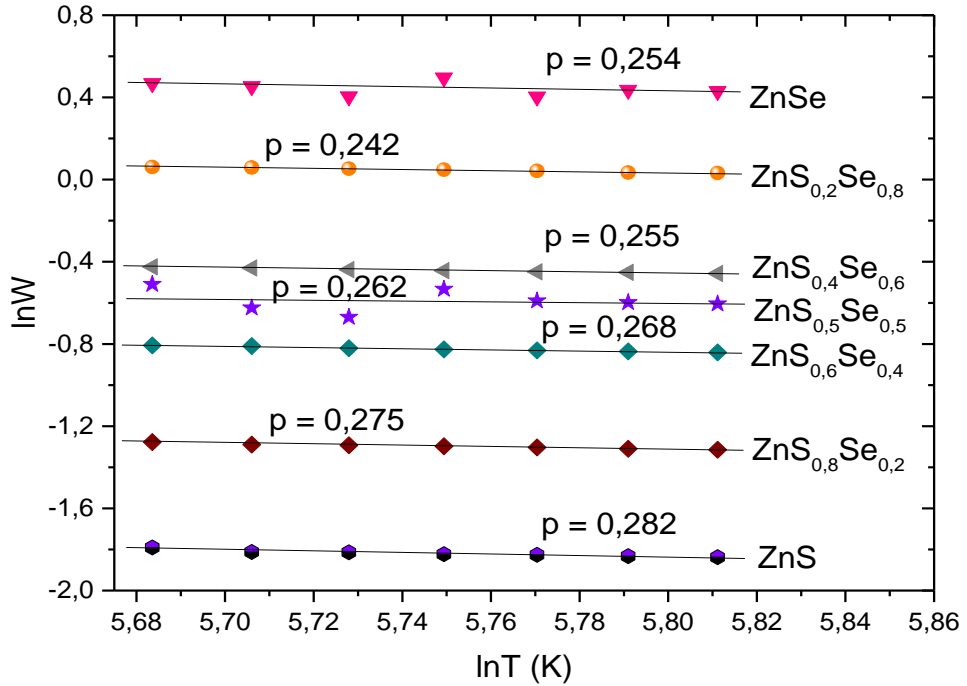


Fig. 2. Dependentele de tip $\ln W=f(\ln T)$ pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x} .

Logaritmăm ultima relație, apoi diferențiem relația obținută și după mai multe transformări, obținem:

$$\ln(W(T)) = const - p \ln T, \quad (5)$$

unde funcția $W = d(\ln \sigma) / d(\ln T)$.

Graficul dependenței de tip $\ln(W(T) = f(\ln T)$ reprezintă o linie dreaptă, iar din panta acestei dependențe găsim termenul p .

Pentru straturile subțiri de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ au fost construite dependențele de acest tip și s-a depistat că în domeniul de temperaturi 294–334 K aceste dependențe sunt liniare (Fig. 2). Termenul p determinat din pantele graficelor variază între 0.242-0.282, ceea ce ne conduce la ideea că în straturile respective mecanismul de conducție dominant este de tip Mott.

2. Conductivitatea prin salt de tip Mott

În saltul cu distanță variabilă de tip 3D Mott pentru sistemul tridimensional 3D dependența de temperatură a conductivității electrice este dată de relația [8,15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right], \quad (6)$$

sau

$$\sigma = \frac{\sigma_{0M}}{T^{\frac{1}{2}}} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right], \quad (7)$$

unde σ_{0M} și T_M sunt parametrii caracteristici Mott, exprimați prin următoarele relații [15, 16]:

$$\sigma_{0M} = \frac{3e^2 v_{ph}}{2} \left[\frac{N(E_F)}{2\pi\alpha_M k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

$$T_M = \frac{\lambda \alpha_M^3}{k_B N(E_F)}. \quad (9)$$

Aici T_M este temperatura Mott, care reprezintă o măsură a gradului de dezordine din strat, e este sarcina electronului, v_{ph} este frecvența fonică tipică (care depinde de interacțiunile foton-electron) și după părerea lui Mott și Davis [9] este o mărime constantă ($v_{ph} \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$), $N(E_F)$ este densitatea de stări la nivelul Fermi, α_M este coeficientul funcției de undă ce exprimă descreșterea exponențială a stărilor localizate în vecinătatea nivelului Fermi, k_B este constanta Boltzmann, iar λ este o constantă.

Scriem relația (7) în forma

$$\sigma T^{\frac{1}{2}} = \sigma_{0M} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right], \quad (10)$$

și logatirmând-o obținem

$$\ln \left(\sigma T^{\frac{1}{2}} \right) = \ln(\sigma_{0M}) - \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (11)$$

Construind graficul de tipul $\ln \left(\sigma T^{\frac{1}{2}} \right) = f \left(T^{-\frac{1}{4}} \right)$ obținem o linie dreaptă, iar din panta graficului determinăm termenul $(T_M)^{\frac{1}{4}}$. Prin extrapolarea graficului, pentru cazul când termenul $T^{-\frac{1}{4}} \rightarrow 0$, rezultă că $\ln \left(\sigma T^{\frac{1}{2}} \right)_{T^{-\frac{1}{4}} \rightarrow 0} = \ln(\sigma_{0M})_{T^{-\frac{1}{4}} \rightarrow 0}$, de unde obținem valoarea σ_{0M} .

În Fig. 3 sunt reprezentate graficele de tip $\ln \left(\sigma T^{\frac{1}{2}} \right) = f \left(T^{-\frac{1}{4}} \right)$. Valorile temperaturii Mott T_M au fost obținute din prin metoda grafică descrisă mai sus și sunt prezentate în Tabelul 2. Valorile mari ale temperaturii Mott indică prezența unei densități mari a dezordinii în straturile respective. Valorile obținute ale parametrilor T_M și σ_{0M} sînt în bună concordanță cu cele obținute de Ganguly A. [5] la straturile de $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ depuse prin higt-pressure sputering.

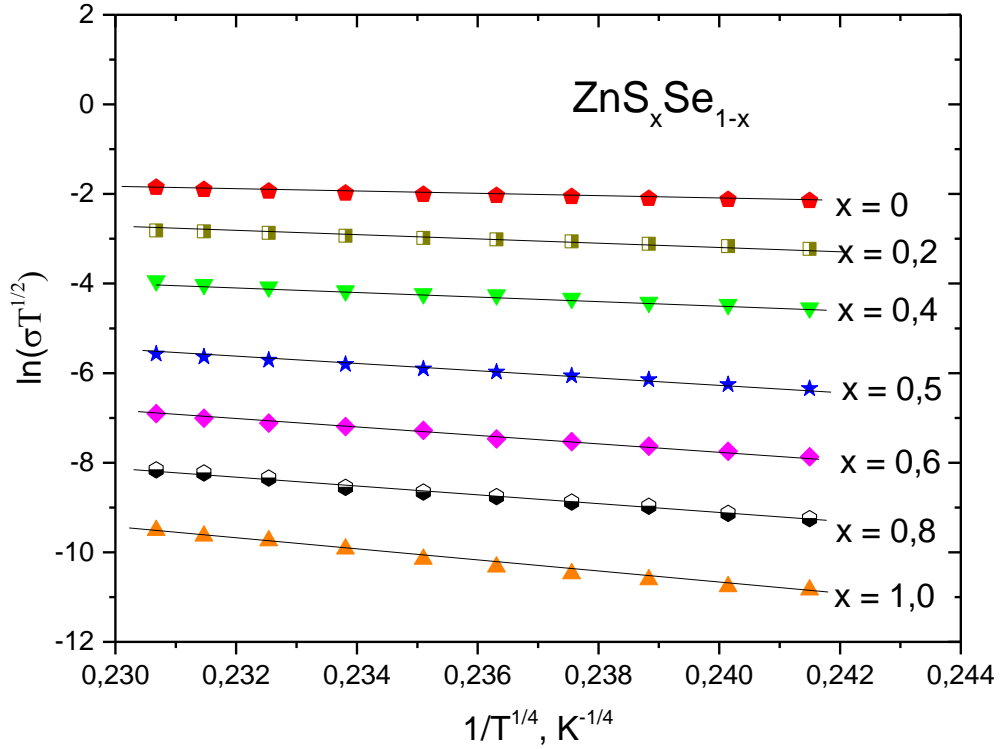


Fig. 3. Dependențele de tip $\ln(\sigma T^{\frac{1}{2}}) = f(T^{-\frac{1}{4}})$ ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

Tabelul 2. Temperatura Mott și conductivitatea Mott pentru straturile subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

x	$T_M^{\frac{1}{4}}$ ($K^{1/4}$)	$T_M * 10^7$, (K)	$\Delta[\ln(\sigma T^{1/2})]$	$\Delta[1/T^{1/4}]$ ($K^{-1/4}$)	$\ln(\sigma_{0M})_{T^{-\frac{1}{4} \rightarrow 0}}$	σ_{0M} , $\Omega^{-1}m^{-1}$
0	58,86	1,2	-1,85 – (-2,15)		10,28	29207
0.2	68,48	2,2	-2,81 – (-3,23)		9,83	18665
0.4	83,24	4,8	-3,94 – (-4,55)	0,24150	–	8974,4
0.5	95,16	8,2	-5,57 – (-6,31)	0,23068		5092,8
0.6	106,98	13,1	-7,10 – (-8,07)		7,84	2549,2
0.8	119,80	20,6	-7,85 – (-8,95)		6,92	1016,4
1	128,54	27,3	-9,51 – (-10,84)		6,06	427,2

Din relația (9) rezultă că

$$N(E_F) = \frac{\lambda \alpha_M^3}{k_B T_M}, \quad (12)$$

și substituind ultima în relația (8), obținem

$$\alpha_M = \frac{2\sqrt{2\pi} k_B}{3e^2 v_{ph} \sqrt{\lambda}} \sigma_{0M} \sqrt{T_M}, \quad (13)$$

În literatura de specialitate, diferiți autori au luat pentru λ valori diferite, dar apropiate: 18 [5], 16 [9], 16 [14], 18 [18], 18 [19]. În calculele noastre am luat $\lambda = 18$. Raportul din relația (13) prezintă o mărime constantă, de aceea pentru simplificarea calculelor, obținem o altă formulă de lucru:

$$\alpha_M = 21,23 \sigma_{0M} \sqrt{T_M}. \quad (14)$$

În Tabelul 3 sunt prezentate valorile obținute pentru coeficientul α_M și parametrul $N(E_F)$. S-a depistat că densitatea de stări energetice la nivelul Fermi $N(F)$ este invers proporțională cu temperatura Mott T_M .

Alți parametri Mott sunt distanța de salt R_M și energia medie de salt W , care se determină prin relațiile [15, 17]:

$$R_M = \left[\frac{9}{8\pi \alpha_M k_B T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (15)$$

$$W_M = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (16)$$

Pentru mecanismul de conducție în salt cu distanță variabilă *Mott*, $\alpha_M R_M > 1$ și $W_M > kT$. Valorile calculate ale lui $\alpha_M R_M$ și W_M pentru straturile de ZnS_xSe_{1-x} sunt prezentate în Tabelul 3 și satisfac acest mecanism de conducție. Odată cu creșterea conținutului de sulf din straturi, parametrul α_M se micșorează. Acest lucru probabil se datorează scăderii dimensiunilor nanocristalitelor odată cu creșterea conținutului de sulf în filmele respective, fapt confirmat și la alte straturi subțiri [5].

Tabelul 3. Alți parametri ale conducției *Mott* ale straturilor subțiri de ZnS_xSe_{1-x}

x	$\frac{1}{T_M^2} (K^{-2})$	$\alpha_M * 10^9 (m^{-1})$	$\alpha_M^3 * 10^{27} (m^{-3})$	$N(E_F) (m^{-3} eV^{-1})$	$R_M (nm)$	$W_M (eV)$	$\alpha_M R$
0	3464,1	2,14	9,94	$1,71 * 10^{26}$	2,47	0,093	5,29
0.2	4689,5	1,85	6,44	$6,01 * 10^{25}$	3,33	0,108	6,16
0.4	6928,2	1,33	2,30	$1,02 * 10^{25}$	5,63	0,131	7,49
0.5	9055,4	0,98	0,94	$2,42 * 10^{24}$	8,70	0,150	8,56
0.6	11445,5	0,62	0,24	$3,74 * 10^{23}$	15,59	0,168	9,62
0.8	14352,7	0,31	0,031	$2,97 * 10^{22}$	34,93	0,188	10,78
1	16522,7	0,15	0,0034	$2,59 * 10^{21}$	76,95	0,203	11,56

Valorile obținute ale parametrilor α_M , R_M și W_M sunt în bună concordanță cu cele obținute de Ganguly A. [5] la straturile de ZnS_xSe_{1-x} depuse prin high-pressure sputering.

CONCLUZII:

Prezentul studiu demonstrează aplicarea modelul *Mott* pentru explicarea transportului electronic în hopping între stări ocupate pe stări neocupate cu energii apropiate, energia de activare fiind de $\Delta E_1 = 0,13 - 0,43 eV$ în domeniul temperaturilor mici.

În domeniul temperaturilor mari am aplicat modelul bandă-bandă, energia de activare termică fiind egală cu jumătate din lățimea benzii interzise a materialului ($\Delta E_2 = E_g/2$). Observăm că pentru straturile cu $x=0.6$, 0.8 și 1.0 această regulă se îndeplinește aproximativ. Valorile mai mici ale ΔE_2 pot fi asociate tranzițiilor nivel donor – bandă de conducție și bandă de valență - nivel acceptor.

Bibliografie:

1. Popa, M. *Structural and physical properties of ZnS_xSe_{1-x} thin films*. In: *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices*, 2016, pp. 115-142.
2. *Fizika i himia soedinenii A^{II}B^{VI}*, pod red. C.A.Medvedeva, Moskva, Izd-vo „Mir”, 1970.
3. Nedeoglo, D.D.; Simașkevi, A.V. *Elektriceskie i luminištennâe svoistva selenida žinka*, Chișinău: Ed. „Știința”, 1984.
4. Bhargava, R. (Ed.), *Properties of Wide Bandgap II–VI Semiconductors*, Inspection. London, 1997.
5. Ganguly, A.; Chaudhuri, S.; Pal, A.K. *Synthesis of ZnS_xSe_{1-x} (0 < x < 1) nanocrystalline thin films by high-pressure sputtering*, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001), pp. 506-513.
6. Venkata, Subbaiah Y.P.; Prathap, P.; Reddy, K.T.R.; Mangalaraj, D.; Kim, K. and Junsin, Yi. *Growth and characterization of ZnS_xSe_{1-x} films deposited by close-spaced evaporation*. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) pp. 3683-3688.
7. Popa, M. *Cercetări privind structura și morfologia suprafeței, proprietățile electrice, optice și luminescente ale straturilor subțiri semiconductoare de ZnSe*. Iasi: Ed. PIM, 2014, p. 186.
8. Mott, N.F. *Conduction in glasses containing transition metal ions*. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 1, Issue 1, 1968, pp. 1-17.
9. Mott, N.F.; Davis, E.A. *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*. Oxford: Clarendon, 1979, p. 221.
10. Mott, N.F. *Metal-Insulator Transitions*. London, Taylor and Francis, 1974, p. 278.
11. Shklovskii, B.I.; Efros, A.L., *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin: Springer, 1984. 195 p.
12. Efros, A.L.; and Shklovskii, B.I., *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems*. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Volume 8, Number 4, p. 49.
13. Errai, M.; El kaaouachi, A.; Narjis, A.; Liang, C.T.; Limouny, L.; Dlimi, S.; Sybous, A. *Crossover from Efros-Shklovskii to Mott Variable Range Hopping in Amorphous Thin Ni_xSi_{1-x} Films*, Chinese Journal of Physics, vol. 52, Nr. 1-I, pp. 251-260.
14. Castner, T.G. *Hopping Transport in Solids*, Amsterdam: North Holland – Elsevier, 1990.
15. Ansari, M. Z.; Khare, N. *Thermally activated band conduction and variable range hopping conduction in Cu₂ZnSnS₄ thin films*. In: *Journal of Applied Physics* 117, 025706 (2015).
16. Paasch, G.; Lindner, T.; Scheinert, S. *Variable range hopping as possible origin of a universal relation between conductivity and mobility in disordered organic semiconductors*, Vol. 132, Issue 1, 2002, pp. 97-104.
17. Kumar, R.; Khare, N., *Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films*. In: *Thin Solid Films*, vol. 516, Issue 6, 30 January 2008, pp. 1302-1307.
18. Yadav, S.; Pal, R.K.; Sharma, S.K.; Shukla, R.K.; Kumar, A. *Temperature and composition dependence of electrical conductivity in a-Se₇₀Te_{30-x}Zn_x thin films*. In: *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, vol. 5, No 3, July-September 2010, pp. 675-681.
19. Matameh, Cr.- M.; Danac, R.; Leontie, L.; Tudorache, F.; Petrila, Iu.; Iacom, F.; Carlescu, A.; Nedelcu, G.; Mangalagiu, I. *Synthesis and electron transport properties of some new 4,7-phenanthroline derivatives in thin films*. In: *Environmental Engineering and Management J.*, 14, 2015, pp. 415-420.