

Для демонстрации такой возможности на рис. 6 нанесены экспериментальные значения u_{PFA} как для бинарных Ge_ySe_{1-y} , так и для тройных стекол $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$. Видно, что для всех стеклообразных образцов экспериментальные данные хорошо укладываются на градуировочное соотношение между величинами u и u_{PFA} .

Заключение

Для определения количественного содержания мышьяка, германия, и селена в стеклообразных сплавах и пленках As_xSe_{1-x} , Ge_xSe_{1-x} и $As_x(Ge_ySe_{1-y})_{1-x}$ методом рентгенофлуоресцентного анализа реализован метод стандарта. С этой целью измерялись рентгенофлуоресцентные спектры стандартных сплавов, из них определялись атомные доли мышьяка, германия и селена, а затем строились зависимости $x_{PFA} = f(x)$ и $u_{PFA} = f(y)$ для соответствующих систем. Указанные зависимости позволяют определить состав стекол и пленок с точностью $\pm 0,0002$ для x и u .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохин А. М., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Мир, 1982. 220 с.
2. Легин А. В., Байдаков Л. А., Озерной М. И., Власов Ю. Г., Школьников Е. В. Исследование состава пленок $CuI-As_2Se_3$ и $CuI-PbI_2-As_2Se_3$ методом рентгеновской флуоресценции // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 2. С.117–122.
3. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.

REFERENCES

1. Blohin A. M., Shveicer I. G. Rentgenospectralnyi spravochnik. M.: Mir, 1982. 220 s.
2. Legin A. V., Baidakov L. A., Ozernoi M. I., Vlasov Yu. G., Shkolnikov E. V. Issledovanie sostava plenok $CuI-As_2Se_3$ i $CuI-PbI_2-As_2Se_3$ metodom renthenovskoi fluorescencii // Fizika i himiyz stekla. 2002. T. 28. № 2. S. 117–122.
3. Felc A. Amorfnye i stekloobraznye neorhanicheskie tverdye tela. M.: Mir, 1986. 558 s.

*Р. А. Кастро, Н. И. Анисимова, В. А. Бордовский,
Г. И. Грабко, Т. В. Татуревич*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР РЕЛАКСАТОРОВ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ AS-SE

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт № 02.740.11.0544)

На основании экспериментальных кривых изотермической релаксации темнового тока в тонких пленках аморфных полупроводников системы As-Se проведен расчет функции распределения времен релаксации и энергетического распределения плотности заряженных дефектных состояний. Обсуждается влияние изменения структуры на спектр релаксаторов данных материалов.

Ключевые слова: аморфные халькогенидные полупроводники, спектр релаксаторов, функция распределения времен релаксации.

R. Castro, N. Anisimova, V. Bordovsky, G. Grabko, T. Taturevich

**INVESTIGATION OF the INFLUENCE OF the STRUCTURE CHANGE
ON ENERGY DISTRIBUTION OF RELAXATORS OF DISORDERED CHALCOGENIDE
SEMICONDUCTOR AS-SE SYSTEM**

On the basis of experimental curves of the isothermal relaxation of dark electric currents in thin films of amorphous semiconductor As-Se system, a calculation of the relaxation times distribution function and energy distribution of defect charged states density was carried out. The influence of the structure change on the relaxators spectrum is discussed.

Keywords: amorphous chalcogenide semiconductors, relaxators spectrum, relaxation times distribution function.

Энергетическое распределение спектра локальных состояний, обусловленное наличием релаксаторов различной природы, оказывает значительное влияние на процесс поляризации, а также на кинетику этого процесса для многих классов веществ: полимеров, жидких диэлектриков, халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников (ХСП) [2]. Данное обстоятельство обуславливает перспективность использования анализа особенностей тока изотермической релаксации в качестве метода выявления энергетической структуры локальных состояний.

Одним из таких методов, нередко применяемых в последнее время, является расчет функции распределения времен релаксации (ФРВР) и характеристик, связанных с ней, на основе экспериментальных кривых изотермической релаксации темнового тока в различных ХСП [1; 8]. Это обусловлено тем, что для широкого класса халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников выявлен недебаевский характер механизма дисперсии, связанный со спектром времен релаксации τ_i , что указывает на существование в этих материалах набора релаксаторов с различными временами релаксации.

Помимо этого ФРВР обнаруживает структурную чувствительность как к изменению состава определенного материала (отклонению от стехиометрии) [3], так и к технологическим факторам (способ изготовления образцов, введение примесей) [4; 9]. Более того, на основе ФРВР оказалось возможным провести расчет, позволяющий определить энергетическое распределение плотности локализованных состояний, что является важным при изучении электронных свойств ХСП [5].

В связи с этим целью предлагаемой работы явилось исследование спектра релаксаторов и энергетического распределения плотности заряженных дефектных состояний в аморфных слоях AsSe и в аморфных слоях As₂Se₃, приготовленных разными методами.

Слои As₂Se₃, AsSe были изготовлены методом термического испарения в вакууме (ТИ). ТИ-пленки получались испарением размельченного порошка триселенида мышьяка соответствующего состава, засыпаемого в танталовую подложку открытого типа, при давлении остаточных газов $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. Помимо этого для проведения эксперимента использовались аморфные слои As₂Se₃ (ВЧ), которые изготавливались на установке ионно-плазменного высокочастотного распыления типа УРМ-3-021 на частоте электромагнитного поля 13,6 МГц, в атмосфере аргона при давлении $8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Толщина полученных пленок была порядка 1 мкм. В сэндвич-структурах Al-As₂Se₃-Al площадь перекрытия электродов составляла 14,0 мм². Поляризация аморфных слоев осуществлялась при использо-

вании источника постоянного напряжения ($U = 0,02-1$ В), что позволяло создавать поля напряженностью $E = 10^2-10^4$ В/см. Ток регистрировался с помощью электрометрического усилителя В7-30, самопишущего потенциометра ПДП-4, а также генератора сигналов специальной формы Г6-15, обеспечивающего напряжение развертки [1; 2; 8]. Температура исследуемых образцов менялась в пределах $T = 294-344$ К. Относительная погрешность эксперимента не превышала $\pm 5\%$.

Во всем исследованном нами диапазоне электрических полей для образцов всех типов при комнатных температурах наблюдалась спадающая релаксация темнового тока, происходившая по степенному закону: $I = At^{-n}$, где $n = 0,3-0,9$ [1; 2]. Обнаруженный гиперболический характер спада экспериментальных кривых в пленках As_2Se_3 (ТИ, ВЧ) и $AsSe$ указывает на отклонение от экспоненциального дебаевского механизма дисперсии $I(t) \sim \exp(-t/\tau)$, что связано с существованием набора релаксаторов со спектром времен релаксации τ_i . Как было указано выше, данное обстоятельство позволяет описывать свойства изучаемых систем с помощью ФРВР, расчет которой производится на основе экспериментальных кривых $I(t)$.

Величина ФРВР $H(\tau)$ вычисляется [1; 4]:

$$H(\tau) = \frac{(I_g - I_e) \sin(\pi b / 2)}{\pi [\cosh bu + \cos(\pi b / 2)]}, \quad (1)$$

где $u = \ln(\tau/\tau_0)$. Значения τ_0 и b определяются графически из уравнения [3; 5]:

$$I(t) = I_e + \frac{I_g - I_e}{1 + (t/t_0)^b}, \quad (2)$$

где I_e и I_g экстремальные значения тока при больших (конечных) и малых (начальных) временах соответственно, t_0 и b — эмпирические постоянные, а $t_0 \equiv \tau_0$.

На рис. 1 представлена ФРВР для As_2Se_3 (ТИ, ВЧ) при двух температурах.

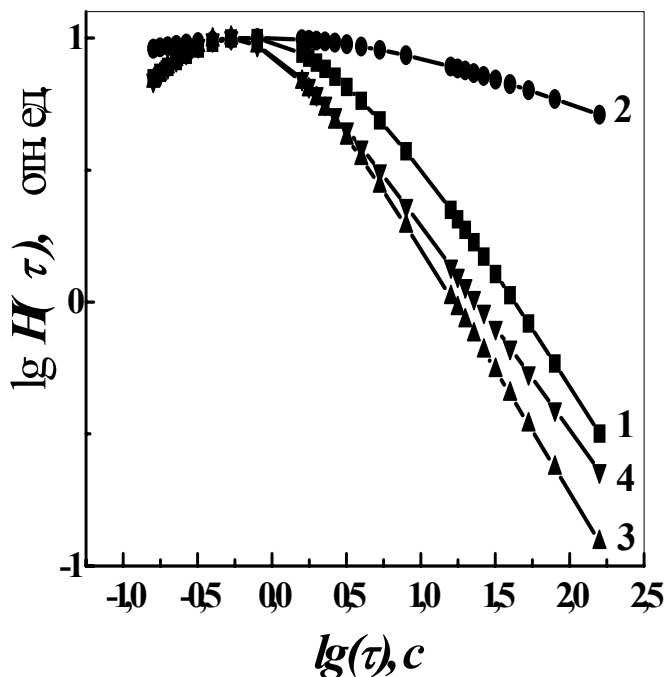


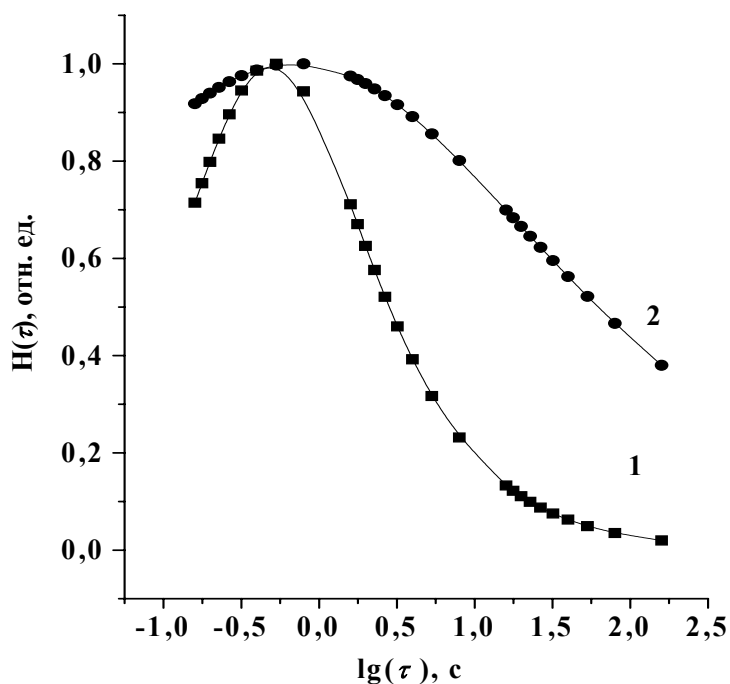
Рис. 1. ФРВР для образцов As_2Se_3 при разных температурах.

T , К:
 1 — 295 (ВЧ);
 2 — 305 (ВЧ);
 3 — 295 (ТИ);
 4 — 305 (ТИ)

В рассмотренном температурном интервале для обоих случаев наблюдается тенденция к уменьшению диапазона изменения значений $H(\tau)$ с ростом T , но при этом имеется существенная разница. Если для ВЧ-слоев это уменьшение достаточно сильное, то для ТИ оно носит более плавный характер, что может быть связано с особенностями спектра локализованных состояний, характерного для образцов обоих типов. Если в ВЧ-пленках, согласно существующим представлениям [6], ловушки для электронов и дырок одинаково распределены по энергиям, то ТИ-пленки содержат более глубокие ловушки для электронов, что и обуславливает монополярный перенос заряда в них.

Та же функция распределения времен релаксации для As_2Se_3 (ТИ) и $AsSe$ при комнатной температуре приведена на рис. 2. Для удобства восприятия в данном случае использован полулогарифмический масштаб. Как следует из рис. 2, ФРВР для $AsSe$ (кривая 2) имеет более широкий спектр значений, что также обусловлено особенностями распределения локализованных состояний, характерных для слоев системы $As-Se$. Известно, что возрастание процентного содержания мышьяка для данных соединений приводит к увеличению связей $As-As$ (что связано с нарушением стехиометрии исходного состава) и как следствие — к изменению спектра дефектных состояний.

Рис. 2. Вид функции распределения времен релаксации для As_2Se_3 (ТИ) — 1 и $AsSe$ — 2 при комнатной температуре



На основе полученных значений ФРВР для всех типов экспериментальных образцов, пользуясь методикой [1; 9], рассчитано энергетическое распределение плотности локализованных состояний $N(E)$ в исследуемой полупроводниковой системе. Плотность локальных центров $N(E)$, определяющих зарядовые релаксационные процессы, вычисляется по формуле [1]:

$$N(E) = \frac{\tau H(\tau) \Delta C(0) U}{Vq}, \quad (3)$$

где $\Delta C(0)$ — изменение емкости для времени $t = 0$, U — напряжение, V — объем исследуемой структуры, q — заряд электрона. График функции $N(E)$ для трех типов образцов и

$\tau = 100$ с представлен на рис. 3. Здесь $E - E_v$ — величина энергии, откладываемая от потолка валентной зоны.

На основе анализа зависимостей $N(E)$ (рис. 3) можно сделать следующие выводы. При удалении от середины запрещенной зоны увеличение количества локальных состояний для AsSe и As_2Se_3 (ВЧ) подчиняется экспоненциальному закону. Для As_2Se_3 (ТИ) на той же зависимости наблюдается характерный излом при $E - E_v \sim 0,79$ эВ. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что значения величины плотности дефектных центров для ВЧ слоев почти на 3 порядка меньше, чем у 2-х других составов.

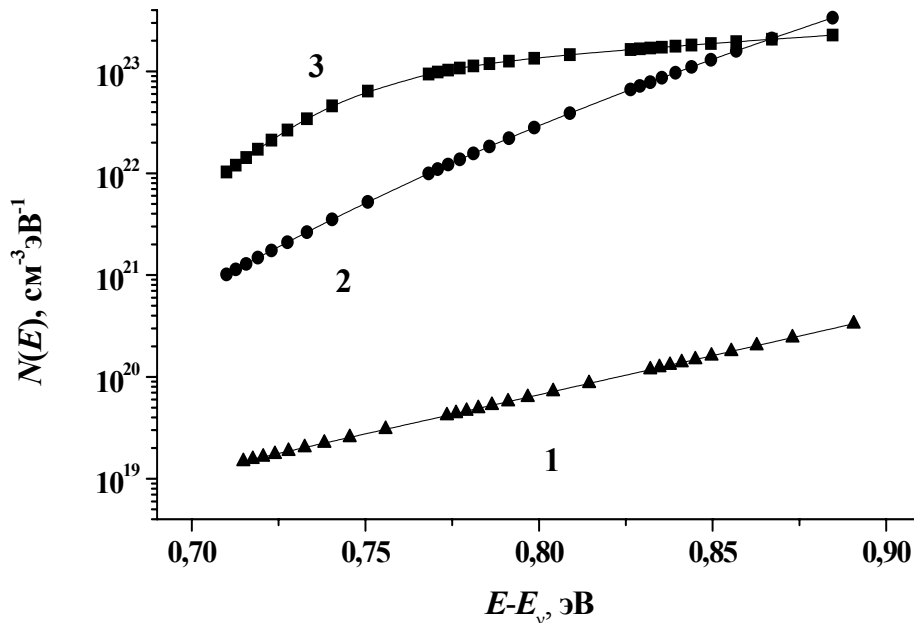


Рис. 3. Плотность локализованных состояний для образцов As_2Se_3 (ВЧ) — 1, AsSe — 2 и для As_2Se_3 (ТИ) — 3 при значении $\tau = 100$ с

Помимо этого, из рис. 3 видно, что величина плотности локализованных состояний растет по мере удаления от верха валентной зоны. Как известно, так может вести себя либо хвост плотности состояний, тянущийся от дна зоны проводимости, либо часть пика плотности состояний, расположенного в центре запрещенной зоны. Сравнение с литературными данными говорит в пользу последнего варианта, так как по существующим представлениям пик плотности локализованных состояний, обусловленный наличием заряженных дефектов D^+ , D^- , имеющих отрицательную корреляционную энергию, приходится на центр запрещенной зоны ХСП [7].

Таким образом, на основании экспериментальных кривых изотермической релаксации темнового тока в тонких пленках As_2Se_3 , приготовленных способом термического испарения и высокочастотного напыления, а также в аморфных слоях AsSe проведен расчет функции распределения времен релаксации и ее основных параметров. Обнаруженные особенности ФРВР выявляют ее структурную чувствительность к технологическим факторам, таким как способ изготовления образцов и отклонение от стехиометрии состава, что может быть использовано для дальнейшего исследования электронных свойств халькогенных стеклообразных и аморфных полупроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бордовский Г. А., Кастро Р. А.* Изучение распределения релаксаторов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках методом изотермической релаксации тока // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2002. № 2 (4). 2002. С. 7–16.
2. *Бордовский В. А., Кастро, Р. А., Грабко Г. И.* Влияние технологического фактора на релаксационные процессы в пленках As_2Se_3 // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2008. № 10 (64). С. 56–61.
3. *Бордовский Г. А., Грабко Г. И., Кастро Р. А., Татуревич Т. В.* Релаксационная спектроскопия дефектных состояний в стеклообразной системе As–Se // Сб. тр. VII Межд. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники – AMS VII». СПб. 28 июня – 01 июля 2010. С. 81–82.
4. *Кастро Р. А., Бордовский В. А., Грабко Г. И.* Распределение релаксаторов в модифицированных пленках триселенида мышьяка // Физ. и хим. стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 44–48.
5. *Кастро Р. А., Бордовский В. А., Анисимова Н. И., Грабко Г. И.* Спектроскопия заряженных дефектов в тонких слоях стеклообразного $Ge_{0,285}Pb_{0,15}S_{0,565}$ // ФТП. 2009. Т. 43. № 3. С. 382–384.
6. *Микла В. И., Семак Д. Г., Михалько И. П.* Нестационарная фотопроводимость слоев стекол из системы As–Se // Изв. вузов. Сер. физ. 1977. № 5. С. 66–71.
7. *Mott N., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
8. *Bordovsky G. A., Bordovsky V. A., Anisimova N. I., Castro R. A., Seldjaev V.* The spectroscopy of local states in thin films of Ge-Pb-S system // Abstr. of the II Intern. Materials Symp. (Materials 2003), April 2003, Caparica, Portugal. P. 59.
9. *Castro R. A., Bordovsky G. A., Bordovsky V. A., Anisimova N. I.* Correlation between bismuth concentration and distribution of relaxators in $As_2Se_3(Bi)_x$ layers // J. Non-Cryst. Sol. 2006. V. 352. P. 1560.

REFERENCES

1. *Bordovskij G. A., Kastro R. A.* Izuchenie raspredelenija relaksatorov v hal'kogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikah metodom izotermicheskoj relaksacii toka // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena. 2002. № 2 (4). 2002. S. 7–16.
2. *Bordovskij V. A., Kastro R. A., Grabko G. I.* Vlijanie tehnologicheskogo faktora na relaksacionnye processy v plenkah $AS_2S E_3$ // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena. 2008. № 10 (64). S. 56–61.
3. *Bordovskij G. A., Grabko G. I., Kastro R. A., Taturevich T. V.* Relaksacionnaja spektroskopija defektnyh sostojanij v stekloobraznoj sisteme As–Se // Sb. tr. VII mezhd. konf. «Amorfnye i mikrokrystallicheskie poluprovodniki – AMS VII». SPb. 28 ijunja–01 ijulja 2010. S. 81–82.
4. *Kastro R. A., Bordovskij V. A., Grabko G. I.* Raspredelenie relaksatorov v modifitsirovannyh plenkah triselenida mysh'jaka // Fiz. i him. stekla. 2010. T. 36. № 1. S. 44–48.
5. *Kastro R. A., Bordovskij V. A., Anisimova N. I., Grabko G. I.* Sprektroskopija zarjazhennyh defektov v tonkih slojah stekloobraznogo $Ge_{0,285}Pb_{0,15}S_{0,565}$ // FTP. 2009. T. 43. № 3. S. 382–384.
6. *Mikla V. I., Semak D. G., Mihal'ko I. P.* Nestacionarnaja fotoprovodimost' sloev stekol iz sistemy As–Se // Izv. vuzov. Ser. fiz. 1977. № 5. S. 66–71.
7. *Mott N., Djevis Je.* Jelektronnye processy v nekrystallicheskih vewestvah. M.: Mir, 1982. 662 s.
8. *Bordovsky G. A., Bordovsky V. A., Anisimova N. I., Castro R. A., Seldjaev V.* The spectroscopy of local states in thin films of Ge-Pb-S system // Abstr. of the II Intern. Materials Symp. (Materials 2003), April 2003, Caparica, Portugal. P. 59.
9. *Castro R. A., Bordovsky G. A., Bordovsky V. A., Anisimova N. I.* Correlation between bismuth concentration and distribution of relaxators in $As_2Se_3(Bi)_x$ layers // J. Non-Cryst. Sol. 2006. V. 352. P. 1560.