23. Yakovleva N. M., Anicai L., Yakovlev A. N., Dima L., Khanina E. Ya., Chupakhina E. A. Structure and Properties of Anodic Aluminum Oxide Films Produced in HNO₃ Solutions // Inorganic Materials. 2003. V. 39. N 1. P. 50–56.

24. *Pollak M.* Frequency dependence of conductivity in amorphous solids // Phil. Mag. 1971. V. 23. P. 519–542.

П. П. Серегин, А. С. Налетко, М. Ю. Кожокарь, Т. Ю. Рабчанова

ПРИМЕСЬ ЖЕЛЕЗА В АМОРФНОМ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ

Примесные атомы железа стабилизируются в структуре аморфного гидрогенизированного кремния a-Si(H) в виде электрически неактивных ассоциатов типа «железо — вакансия» и в виде электрически активных центров в узлах структурной сетки a-Si(H). Электрически активные центры железа образуют в щели подвижности a-Si(H) полосу акцепторного типа.

Ключевые слова: примесь железа, аморфный гидрогенизированный кремний.

P. Seregin, A. Naletko, M. Kozhokar, T. Rabchanova

IMPURITY OF IRON IN AMORPHOUS HYDROGENATED SILICON

The impurity iron atoms are stabilized in the structure of amorphous hydrogenated silicon a-Si(H) and in the form of electrically-active associates of the «iron — the vacancy» in the form of electrically of active centers in the nodes of the grid structure a-Si(H). Electrically active centers of iron form in the mobility gap a-Si(H) band of the acceptor-type.

Keywords: impurity of iron, amorphous hydrogenated silicon.

Проблема легирования аморфного гидрированного кремния a-Si(H) давно привлекает внимание исследователей. Одним из наиболее эффективных методов идентификации примесных атомов в a-Si(H) является мессбауэровская спектроскопия [1, 2]. В настоящей работе приводятся результаты по определению состояния примесных атомов железа и его влияния на электрические свойства a-Si(H) (железо — наиболее часто встречающаяся фоновая примесь в a-Si(H)).

Методика эксперимента

Образцы *a*-Si(H) : Fe получали высокочастотным совместным распылением монокристаллической кремниевой мишени и мишени из металлического железа в газовой смеси гелия, аргона и силана. Температура подложки T_s была 250, 300 или 380°C. Концентрация железа рассчитывалась с учетом коэффициента распыления и площади железа на мозаичной мишени, контролировалась рентгенофлуоресцентным методом и составляла 0.1 ат%. Концентрация водорода контролировалась методом ИК-спектроскопии и составляла 15 ат%. Темновая проводимость и фотопроводимость σ_{ϕ} определялись в планарной геометрии. Фотопроводимость измерялась при 295 К при освещении светом с интенсивно-

стью 4.10^{17} фотон/см² с и длиной волны 0.65 мкм. Термоэдс *S* и положение края оптического поглощения E_0 определялись при 295 К. Мессбауэровские спектры примесных атомов ⁵⁷Fe измерялись при 295 К с источниками ⁵⁷Co в палладии.

Экспериментальные результаты

Для нелегированных пленок *a*-Si(H) температурная зависимость электропроводности в интервале температур 100–500 К описывалась как $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{\sigma}/kT)$ с энергией активации $E_{\sigma} = 0.58 \pm 0.02$ эВ для пленки, полученной при $T_s = 380^{\circ}$ С, и $E_{\sigma} = 0.70 \pm 0.02$ эВ для пленки, полученной при температурах подложки 250°С и 300°С.

Температурные зависимости темновой проводимости *a*-Si(H), легированного железом, приведены на рисунке 1 для трех температур подложки ($T_s = 250, 300$ и 380°C). Как и в случае специально нелегированного *a*-Si(H), в координатах $ln\sigma - 1/T$ проводимость описывается линейной зависимостью. Параметры электропроводности сведены в таблице 1. Видно, что эффект легирования пленок *a*-Si(H) проявляется лишь при температуре подложки 380°C (отметим, что при более высоких температурах подложки наблюдается частичная кристаллизация пленок).



Puc. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок *a*-Si(H) + 0.1 ат.% Fe, полученных при разных температурах подложки

Таблица 1

$E \rightarrow R$	$\sigma \Omega M^{-1} c M^{-1}$	$\sigma_{205K} O M^{-1} C M^{-1}$	σ_{1}/σ_{1}	F

Электрофизические параметры пленок *a*-Si(H) + 0.1 ат.% Fe

T_{s}, C	Е _о , эВ	$\sigma_o, OM^{-1}CM^{-1}$	$\sigma_{295K}, Om^{-}cm^{-}$	σ_{ϕ}/σ_m	Е, эВ
380	0.80	320	2.10 ⁻¹¹	10^{2}	1.69
300	0.69	90	1.10 ⁻¹⁰	5.10^{2}	1.68
250	0.69	200	2.10 ⁻¹⁰	5.10^{2}	1.68

Примечание: T_s — температура подложки, E_{σ} — энергия активации электропроводности, σ_o — предэкспоненциальный множитель, σ_{295K} — проводимость при 295 К, σ_{ϕ}/σ_m — отношение фотопроводимости к темновой проводимости, E_o — оптическая ширина запрещенной зоны.

Знак коэффициента термоэдс и абсолютное значение термоэдс при 295 К не зависит от легирования (образцы обладают электронным характером проводимости). Не зависит от легирования и оптическая ширина запрещенной зоны (см. табл. 1), хотя для спектра края оптического поглощения в области длинных волн наблюдается заметное увеличение поглощения (по сравнению со специально нелегированным *a*-Si(H)) (см. рис. 2).



Рис. 2. Край оптического поглощения при 295 К пленок *a*-Si(H) и *a*-Si(H) + 0.1 ат.% Fe, полученных при температуре подложки 380°C

Введение железа в *a*-Si(H) приводит к изменению характера зависимостей σ_{295K} , σ_0 и E_{σ} от T_s (см. табл. 1). Особенно сильно эффект легирования проявляется для пленок, полученных при $T_s = 380$ °C. Легирование *a*-Si(H) железом приводит к резкому уменьшению фотопроводимости и уменьшению интенсивности спектров фотолюминесценции (рис. 3). Существенно, что легирование сопровождается возрастанием относительной интенсивности в спектре фотолюминесценции полосы при 1.35 мкм (см. рис. 3).



Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при 77 К пленок *a*-Si(H) и *a*-Si(H) + 0.1 ат.% Fe, полученных при температуре подложки 380°C

Мессбауэровские спектры примесных атомов Fe в *a*-Si(H) приведены на рисунке 4, а результаты их обработки сведены в таблице 2. Видно, что тонкая структура мессбауэровских спектров зависит от температуры подложки: для образцов, полученных при $T_s = 250^{\circ}$ С, спектры представляют собой квадрупольные дублеты, отвечающие Fe³⁺. Для образцов, полученных при $T_s = 300^{\circ}$ С, в спектрах появляется состояние Fe²⁺, и наконец, для образцов, полученных при $T_s = 380^{\circ}$ С, появляется состояние Fe³⁺.



Рис. 4. Мессбауэровские спектры при 297 К примесных атомов ⁵⁷Fe в пленках *a*-Si(H) + 0.1 ат.% Fe, полученных при различных температурах подложки

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров примесных атомов ⁵⁷Fe в *a*-Si(H)

Параметры спектров	Центры [Fe ³⁺ +V]	Центры Fe ²⁺	Центры Fe ³⁺
IS, мм/с	0.21 ± 0.02	1.20 ± 0.03	0.33 ± 0.02
QS, мм/с	0.32 ± 0.02		
G, мм/с	0.30 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.31 ± 0.02

Обсуждение результатов

Поскольку для образцов *a*-Si(H) + Fe температурные зависимости электропроводности в полулогарифмической шкале координат $\ln \sigma$ — T⁻¹ являются линейными, то можно заключить, что, как и в нелегированных пленках *a*-Si(H), проводимость осуществляется по делокализованным состояниям зоны проводимости (в том температурном интервале, в котором проводились измерения проводимости). Сравнение параметров проводимости нелегированных и легированных железом пленок показывает, что железо влияет на эти параметры только при $T_s = 380^{\circ}$ C.

Поскольку знак коэффициента термоэдс и величина оптической ширины запрещенной зоны ($E_o = 1.70 \pm 0.02$ эВ) не зависят от легирования, можно сделать вывод о сдвиге уровня Ферми в легированных образцах ($T_s = 380^{\circ}$ С) к середине зазора подвижности (в нелегированном *a*-Si(H) $E_c - F = 0.58$ эВ, в легированном материале $E_c - F = 0.80$ эВ).

Анализ литературных данных [1] показывает, что квадрупольный дублет Fe^{3+} в спектрах отвечает ассоциатам примесных атомов железа с вакансиями V в первой координационной сфере. Поскольку при $T_s = 250^{\circ}$ C все атомы железа находятся в таких ассоциатах и одновременно в этих образцах железо не влияет на проводимость материала, то можно заключить, что указанные ассоциаты электрически неактивны в структуре пленок *a*-Si(H). Трехвалентное железо организует в структуре *a*-Si(H) химические связи только с тремя ближайшими атомами кремния, и в результате образуется ассоциат [Fe³⁺ – V].

Для пленок *a*-Si(H) + Fe, полученных при $T_s = 380^{\circ}$ C, в мессбауэровском спектре наряду с ассоциатами [Fe³⁺ – V] наблюдается состояние Fe³⁺, которое следует рассматривать как нейтральные акцепторные центры железа. Отметим, что в образцах, полученных при $T_s = 300^{\circ}$ C, наблюдается как нейтральное (Fe³⁺), так и ионизованное (Fe²⁺) состояние акцепторного центра железа. Появление центров Fe³⁺ в последнем случае объясняется тем, что процесс легирования при низкой температуре сопровождается образованием дополнительных электрически активных центров структурной сетки аморфного материала, которые и приводят к ионизации центров железа. Иными словами, наряду с влиянием электрически активных центров железа в данном случае проявляются и эффекты модифицирования структуры *a*-Si(H).

Таким образом, уровень Ферми в образцах a-Si(H) + Fe (T_s = 380°C) оказывается привязанным к акцепторной полосе железа E_{Fe} , а значение $E_{\sigma} = 0.80$ эВ указывает на положение этой полосы относительно дна зоны проводимости E_c . Естественно, эта величина является только верхней оценкой для $E_c - E_{Fe}$, так как центры железа в этих образцах преимущественно находятся в нейтральном состоянии и уровень Ферми зафиксирован в нижней части этой полосы. Для образцов a-Si(H) + Fe (T_s = 300°C) положение уровня Ферми контролируется как примесными центрами железа, так и плотностью состояний, возникающей как следствие эффектов модификации структуры аморфного материала.

Электрически неактивные ассоциаты $[Fe^{3+} - V]$ могут служить эффективными центрами рассеяния носителей заряда, за счет чего понижается проводимость легированных пленок *a*-Si(H) + Fe (T_s = 250 и 300°C). Эти же центры являются и эффективными центрами безызлучательной рекомбинации, уменьшающими фотопроводимость и фотолюминесценцию легированного железом аморфного материала.

Заметное возрастание поглощения света в длинноволновой области типично для легированного *a*-Si(H) и объясняется введением в процессе легирования дополнительных дефектов структуры. В пользу этого свидетельствует и возрастание в спектре фотолюминесценции полосы 1.35 мкм.

Заключение

Примесные атомы железа стабилизируются в структуре аморфного гидрогенизированного кремния *a*-Si(H) в виде ассоциатов типа «железо — вакансия» и в виде центров в узлах структурной сетки *a*-Si(H). Продемонстрировано, что эффективное легирование аморфного гидрогенизированного кремния железом наблюдается только при температуре подложки 380°C, причем за электрическую активность железа ответственны центры железа в узлах структурной сетки *a*-Si(H), которые образуют в щели подвижности *a*-Si(H) полосу акцепторного типа. Уровень Ферми в легированных железом образцах привязан к акцепторной полосе железа, а значение энергии активации электропроводности легированных образцов E_{σ} = 0.80 эВ указывает на положение этой полосы относительно дна зоны проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bordovsky G., Marchenko A., Seregin P. Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012.

2. Bordovsky G. A., Nemov S. A., Marchenko A. V., Seregin P. P. Mossbauer Studies of Two Electron Centers with Negative Correlation Energy in Crystalline and Amorphous Semiconductors // Semiconductors. 2012. V. 46. N 1. P. 1–21.

Е. И. Бобрицкая, Е. С. Кубракова, Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПЛЕНКАХ ХИТОЗАНА С МИНЕРАЛЬНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ^{*}

Исследованы полимерные пленки на основе хитозана с наноразмерными включениями хризотила (5%) и монтмориллонита (5%) методами диэлектрической и термоактивационной спектроскопии. В диапазоне температур 0–150°С обнаружены два релаксационных процесса: широкий α-пик в области 120 °С и β-пик в области 20 °С, интенсивность которого существенно уменьшается при введении в полимер наполнителя. Показано, что проводимость биополимера уменьшается при введении наполнителя. Рассчитаны энергии активации релаксационных процессов.

Ключевые слова: биополимеры, диэлектрическая релаксация, хитозан, удельная проводимость.

E. Bobritskaya, E. Kubrakova, D. Temnov, E. Fomicheva

ELECTRICAL RELAXATION IN CHITOSAN FILMS WITH MINERAL NANODIMENSIONAL INCLUSIONS

Dielectric spectra of pure chitosan films and chitosan films with different fillers were obtained. Two relaxation processes in 200–500 K temperature intervals were observed: a wide β -peak in the region of 290 K and a-peak in the region of 390 K. The first peak due to the presence of the polymer-bound water and/or acetic acid disappears when filler injected into the polymer. It is shown that the conductivity of biopolymer decreases with adding filler particles.

Keywords: biopolymers, dielectric relaxation, chitosan, conductivity of polymers.

^{*} Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах», проекта № 2.4.1 Программы стратегического развития РГПУ им. А. И. Герцена, проекта 46/12-ГЗП «Исследование электретного состояния в биоразлагаемых и биосовместимых полимерах».