

-
8. Castro R. A., Nemov S. A., Seregin P. P. Detection of singly ionized state of two-electron tin centers with negative correlation energy in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ alloys // Semiconductors. 2006. V. 40. P. 898–900.
 9. Nasredinov F. S., Prokofeva L. V., Zarubo S. V., Kurmantaev A. N., Seregin P. P. Observation of two-electron exchange between tin centers in solid $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ solutions // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters (JETP Letters). 1983. V. 38. P. 22–24.
 10. Nasredinov F. S., Prokofeva L. V., Seregin P. P. Identification of neutral and ionized tin donor states and observations of two-electron exchange between tin centers in solid solutions based on PbS and PbSe // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1984. V. 60. P. 542–546.
 11. Nasredinov F. S., Nemov S. A., Masterov V. F., Seregin P. P. Mössbauer studies of negative-u tin centers in lead chalcogenides // Physics of the Solid State. 1999. V. 41. P. 1741–1758.
 12. Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Khuzhakulov E. S. Statistics of electrons in PbS with U centers // Semiconductors. 2005. V. 39. P. 289–292.
 13. Nemov S. A., Nasredinov F. S., Seregin P. P., Seregin N. P., Khuzhakulov É. S. Energy parameters of two-electron tin centers in PbSe // Semiconductors. 2005. V. 39. P. 638–641.
 14. Seregin N. P., Seregin P. P., Nemov S. A., Yanvareva A. Y. Antistructural defects in lead chalcogenides // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. V. 15. P. 7591–7597.
 15. Terukov E. I., Seregin P. P., Marchenko A. V. Temperature dependence of the frequency of two-electron exchange between impurity negative-U tin centers in lead sulfide // Technical Physics Letters. 2014. V. 40. P. 196–198.

**К. У. Бобохужаев, Т. Ю. Рабчанова,
П. П. Серегин, А. В. Шалденкова**

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СЕЛЕНИДАХ МЫШЬЯКА

Примесные атомы железа в стеклообразных пленках селенида мышьяка образуют одноэлектронные донорные центры, а уровень Ферми с ростом концентрации железа смещается от середины запрещенной зоны ко дну зоны проводимости за счет заполнения одноэлектронных состояний акцепторного типа, лежащих ниже уровня Ферми.

Ключевые слова: стеклообразный селенид мышьяка, примесные атомы железа, мессбауэровская спектроскопия.

K. Bobokhujaev, T. Rabchanova, P. Seregin, A. Shaldenkova

ELECTRICAL ACTIVITY OF IRON IMPURITY ATOMS IN VITREOUS ARSENIC SELENIDE

Iron impurity atoms in vitreous arsenic selenide films form one-electron donor centers and Fermi level shifts from the middle of the gap to the bottom of the conduction band with the increase of iron concentration due to filling of one-electron acceptor states below Fermi level.

Keywords: vitreous arsenic selenide, iron impurity atoms, Mössbauer spectroscopy.

Традиционные представления о природе электрической активности примесных атомов в полупроводниках сводятся к тому, что примесные атомы образуют в запрещенной зоне полупроводника одноэлектронный донорный (или акцепторный) уровень, так что при

изменении положения уровня Ферми этот уровень отдает (или принимает) один электрон [16; 18]. Теоретический анализ поведения примесных атомов, способных отдавать (или принимать) два электрона (двухэлектронные центры), образуя в запрещенной зоне полупроводника два энергетических уровня E_1 и E_2 , впервые провел Хаббард [20] (здесь E_1 и E_2 — первая и вторая энергии ионизации центра). Если разность $U = E_2 - E_1$ (корреляционная энергия) отрицательна $U < 0$, то такие центры (двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией или U-минус центры) могут существовать в трех зарядовых состояниях. Андерсон [17] использовал представления об U-минус центрах для объяснения фундаментальных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (закрепление уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и отсутствие сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)).

В работах [12; 13] было показано, что перспективным методом идентификации U-минус центров в халькогенидных стеклах является мессбауэровская спектроскопия. Детальное исследование U-минус центров в халькогенидных стеклах методом мессбауэровской спектроскопии было проведено авторами [1–7; 9–11; 15, 19]. Следует подчеркнуть, что все проведенные мессбауэровские исследования в стеклообразных [1–7; 9–11; 15, 19] халькогенидных полупроводниках имели целью идентификацию примесных U-минус центров, тогда как практически все теоретические модели рассматривают U-минус центры, образованные атомами структурной сетки стекла (то есть собственные U-минус центры стекол) [16; 18]. Объясняется этот тем, что химические элементы, образующиеся при совместном сплавлении стекла, не имеют мессбауэровских изотопов и мессбауэровская спектроскопия не может быть использована в подобных исследованиях [12; 13]. Поэтому представляется целесообразным провести мессбауэровские исследования по идентификации в стеклообразных полупроводниках собственных двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией, однако в этом случае мессбауэровский зонд должен быть одноэлектронным (чтобы не вводить в исследуемую систему U-минус центры), но чувствительным к распределению состояний в запрещенной зоне стеклообразного полупроводника (то есть его зарядовое состояние должно зависеть от положения уровня Ферми, которое, в свою очередь, определяется распределением состояний в запрещенной зоне). Наиболее очевидными кандидатами для таких исследований могут служить примесные атомы железа и кобальта, для которых следует ожидать электрическую активность в стеклах и которые в своих соединениях проявляют две валентности, различающиеся на заряд электрона (Fe^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} , Co^{3+}), причем определение валентных состояний железа в стеклах может быть осуществлено с использованием мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{57}Co ($^{57\text{m}}\text{Fe}$).

В настоящей работе проведено исследование механизма примесной проводимости модифицированных железом пленок стеклообразных селенидов мышьяка As_2Se_3 и AsSe_4 .

Модифицирование проводилось путем высокочастотного ионно-плазменного распыления селенидов мышьяка и металлического железа (обогащенного изотопом ^{57}Fe до 92%) в атмосфере аргона при давлении 10^{-2} Тор на частоте 13,6 МГц с последующим отжигом пленок при 150°C в течение 30 минут. Концентрация железа менялась от 0,5 до 4,0 ат.% и контролировалась методом рентгенофлуоресцентного анализа [8; 14], а аморфность пленок проверялась методом рентгенофазового анализа. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe снимались при 80 и 295 К с источником ^{57}Co в палладии. Температурная зависимость электропроводности и знак термоэдс измерялись по стандартным методикам. Погрешность в определе-

нии энергии активации электропроводности E_σ составляла $\pm 0,05$ эВ. Положение края оптического поглощения чистых и легированных стекол As_2Se_3 определялось в интервале 600–2500 мкм при 20°C, погрешность определения положения края оптического поглощения была не хуже $\pm 0,02$ эВ. Поскольку для халькогенидных стекол в области края оптического поглощения характерен экспоненциальный ход зависимости коэффициента поглощения α от частоты ω света (край Урбаха), то для измерения величины оптической ширины запрещенной зоны $E_{\text{опт}}$ строилась линейная зависимость $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и проводилась ее экстраполяция на $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$ (\hbar — постоянная Планка).

Пленки As_2Se_3 , не содержащие железа, согласно коэффициенту термоэдс, обладали дырочным характером проводимости, тогда как модифицирование пленок приводит к электронному типу проводимости (при концентрации железа $> 0,5$ ат.%). Введение железа приводит к существенному увеличению проводимости σ (см. рис. 1), энергия активации проводимости E_σ уменьшается, стремясь к предельному значению 0,24 эВ при концентрации железа 4 ат% (рис. 2). Оптическая ширина запрещенной зоны пленок $E_{\text{опт}}$ уменьшается с ростом концентрации железа (рис. 3), но не столь катастрофично, как уменьшается E_σ (рис. 2).

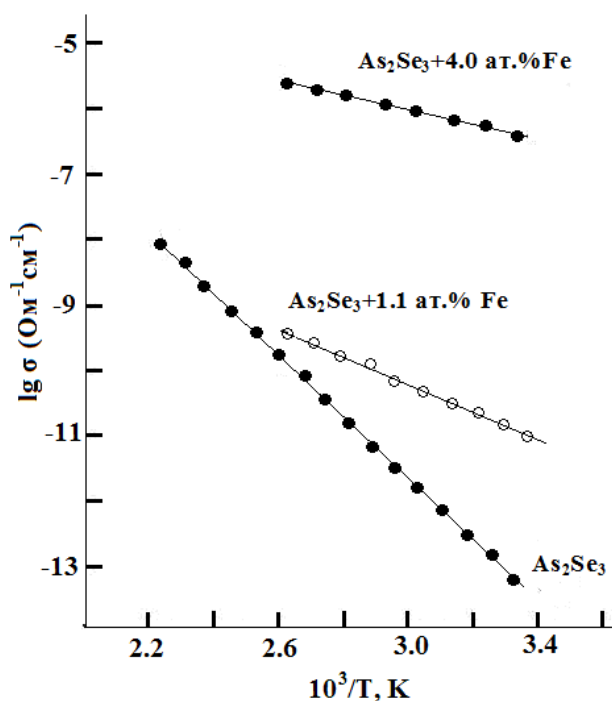


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленок чистого As_2Se_3 (черные кружки) и пленок As_2Se_3 , модифицированных железом (светлые кружки)

Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в модифицированных пленках As_2Se_3 приведены на рисунках 4 и 5. При концентрации железа ≤ 2 ат% спектры представляют собой квадрупольные дублеты (изомерный сдвиг $\text{IS} = 0,22(2)$ мм/с, квадрупольное расщепление $\text{QS} = 0,64(3)$ мм/с, ширина спектральной линии на полувысоте $G = 0,31(3)$ мм/с, и эти величины практически не зависят от концентрации железа), отвечающие примесным атомам трехвалентного железа в искаженном тетраэдрическом окружении атомов селена Fe^{3+} (рис. 4).

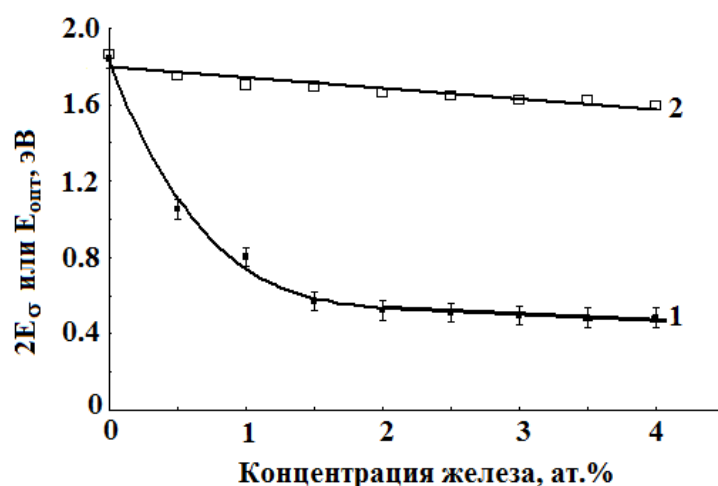


Рис. 2. Зависимости энергии активации электропроводности E_{σ} (точки) и оптической ширины запрещенной зоны $E_{\text{опт}}$ (светлые квадраты) модифицированных пленок As_2Se_3 от концентрации железа

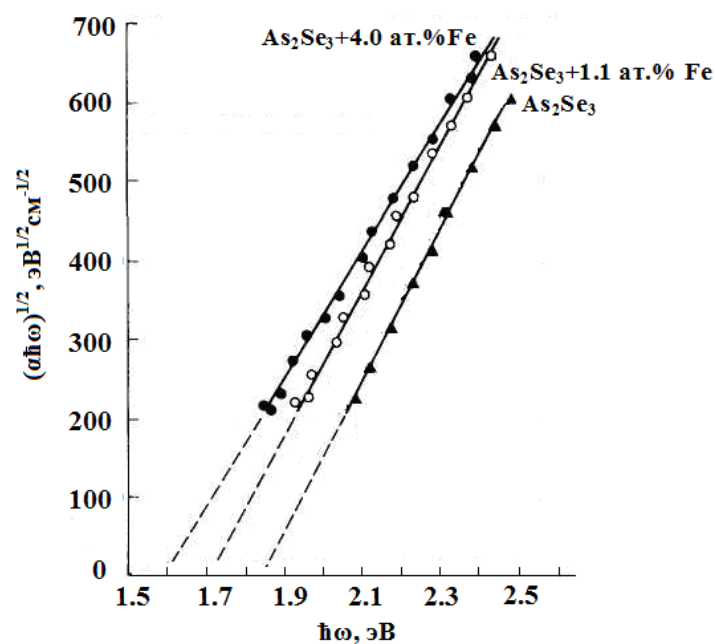


Рис. 3. Край оптического поглощения модифицированных железом пленок нелегированного As_2Se_3 (черные треугольники) и пленок селенида мышьяка, содержащих 1,1 ат.% Fe (светлые кружки) и 4,0 ат.% Fe (черные кружки)

При концентрации железа > 2 ат.% мессбауэровские спектры представляют собой суперпозицию квадрупольного дублета, относящегося к уже описанному состоянию Fe^{3+} , и квадрупольного дублета ($IS = 0,82(2)$ мм/с, $QS = 1,82(3)$ мм/с, $G = 0,31(3)$ мм/с, и эти величины не зависят от концентрации железа), отвечающего примесным атомам двухвалентного железа в искаженном тетраэдрическом окружении атомов селена Fe^{2+} (рис. 5). Доля атомов двухвалентного железа с ростом общей концентрации железа в пленках растет (рис. 6).

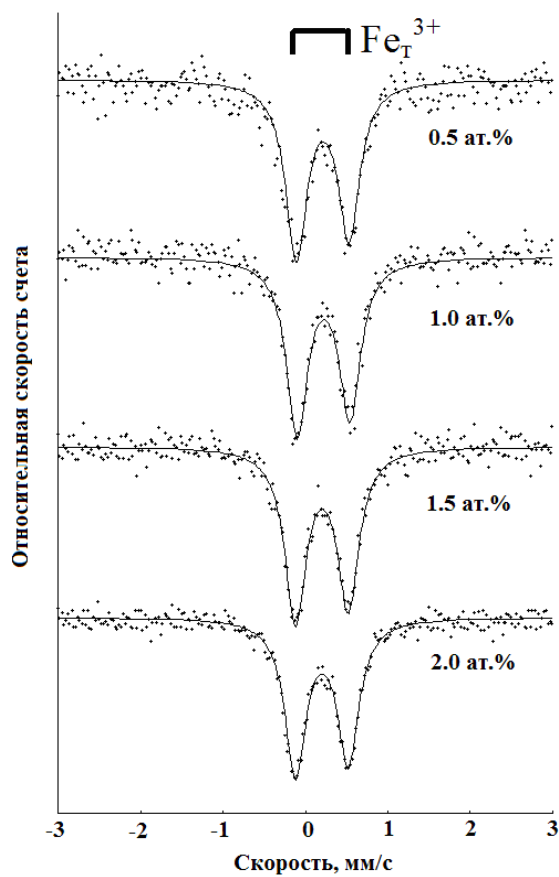


Рис. 4. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в модифицированных пленках As_2Se_3 при комнатной температуре для концентраций железа 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 ат.% Fe.

Показано разложение экспериментальных спектров на квадрупольный дублет, отвечающий Fe^{3+}

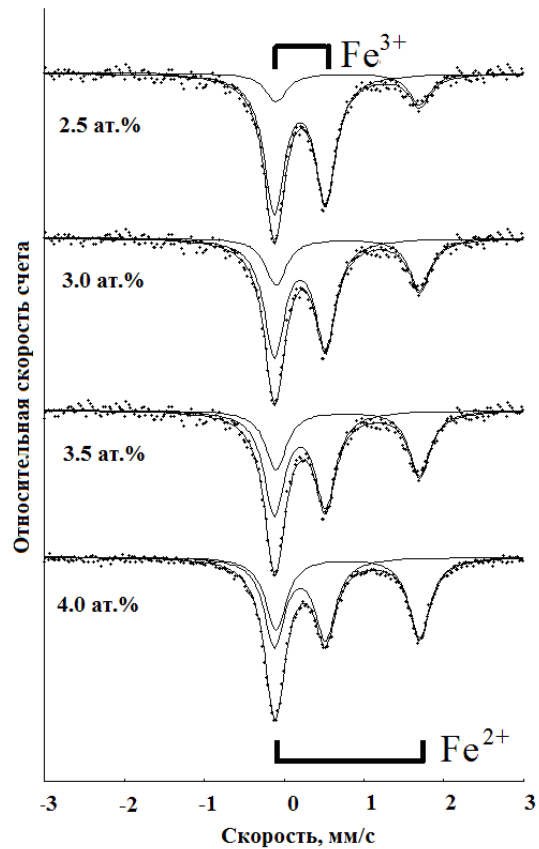


Рис. 5. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в модифицированных пленках As_2Se_3 при комнатной температуре для концентраций железа 2,5, 3,0, 3,5 и 4,0 ат.% Fe.

Показано разложение экспериментальных спектров на два квадрупольных дублета, отвечающих Fe^{3+} и Fe^{2+}

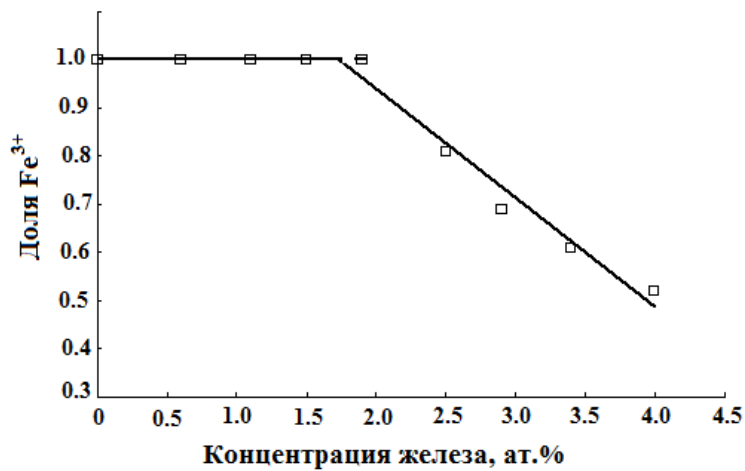


Рис. 6. Зависимость доли Fe^{3+} в мессбауэровских спектрах $\text{As}_2\text{Se}_3:^{57}\text{Fe}$ от общей концентрации железа

Таким образом, введение железа в стеклообразный селенид мышьяка приводит к смещению уровня Ферми от середины запрещенной зоны (для нелегированного стекла) ко дну зоны проводимости (для легированного стекла). Для нелегированного стекла $E_{\text{опт}} \approx 2E_{\sigma}$, и перенос тока, согласно знаку коэффициента термоэдс, осуществляют дырки. Введение железа в стекло приводит к изменению знака носителей тока (перенос тока, согласно знаку коэффициента термоэдс, осуществляют электроны) и к уменьшению энергии активации электропроводности.

На рисунке 7 представлена зависимость от концентрации железа величины смещения уровня Ферми от середины запрещенной зоны $\delta E = (E_{\text{опт}})/2 - E_{\sigma}$ (в этом соотношении не учитываются температурные зависимости как подвижностей носителей тока, так и ширины запрещенной зоны). Из этого рисунка видно, что с увеличением концентрации железа уровень Ферми плавно приближается к предельному значению, отстоящему от середины запрещенной зоны на величину 0,57(3) эВ.

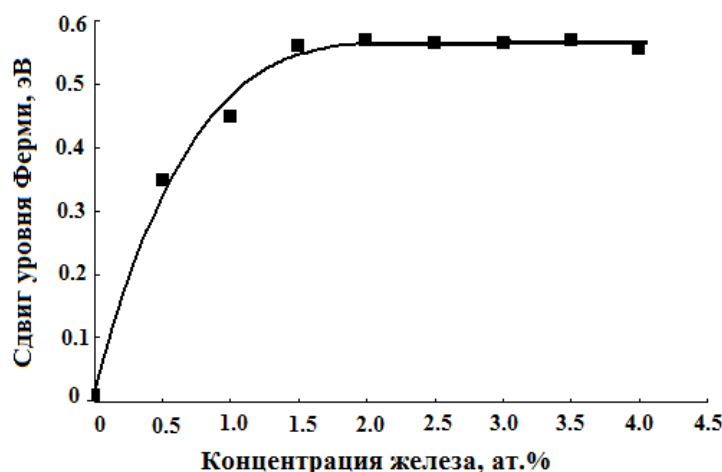


Рис. 7. Зависимость сдвига уровня Ферми от середины запрещенной зоны $\delta E = (E_{\text{опт}})/2 - E_{\sigma}$ от концентрации железа

Для объяснения всех экспериментальных данных следует предположить, что примесные атомы железа образуют в запрещенной зоне стекла одноэлектронный уровень донорного типа. Иными словами, при вхождении в структурную сетку стекла атом железа образует химические связи с атомами стекла, используя два валентных 3s-электрона (то есть образуется состояние двухвалентного железа Fe^{2+}), тогда как один 3d-электрон атома железа играет роль донорного электрона с энергией ионизации 0,24(3) эВ (энергия отсчитывается от дна зоны проводимости) (см. рис. 2). Если концентрация железа ≤ 2 ат.%, то все донорные центры железа оказываются ионизованными и в мессбауэровских спектрах примесных атомов ^{57}Fe наблюдается только трехвалентное железо Fe^{3+} (см. рис. 4).

Однако эти электроны не поступают в зону проводимости, а идут на заполнение локальных состояний, имеющих непрерывное энергетическое распределение (от вершины валентной зоны до дна зоны проводимости). Именно это и приводит к смещению уровня Ферми от середины запрещенной зоны ко дну зоны проводимости, причем это смещение тем больше, чем выше концентрация железа.

Естественно, когда уровень Ферми оказывается вблизи донорного уровня железа (это происходит при концентрации железа ~ 2 ат.%), то часть центров железа оказывается в не-

ионизованном состоянии и в мессбауэровском спектре примесных атомов ^{57}Fe появляется компонента, отвечающая Fe^{2+} . Доля двухвалентного железа при общей концентрации железа > 2 ат.% будет возрастать с ростом концентрации железа, что и наблюдается в мессбауэровских спектрах (рис. 5 и 6). Максимальное смещение уровня Ферми ($\sim 0,57$ эВ) — это и есть энергетическое положение донорного уровня железа относительно середины запрещенной зоны. Монотонное уменьшение энергии активации проводимости модифицированных железом пленок As_2Se_3 при возрастании концентрации железа объясняется описанным выше смещением уровня Ферми.

Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны модифицированного железом селенида мышьяка As_2Se_3 объясняется образованием в стекле твердого раствора на основе селенидов мышьяка и селенидов железа, причем один из компонентов твердого раствора (селенид железа) является узкозонным полупроводником.

Несколько иные результаты были получены при исследовании примесных атомов железа в модифицированных пленках AsSe_4 . Введение железа приводит к уменьшению термической и оптической ширины запрещенной зоны материала (для концентрации железа ~ 4 ат.% уменьшение $2E_g$ и $E_{\text{опт}}$ составляет $\sim 0,2$ эВ), для стекол наблюдается дырочный характер проводимости, а мессбауэровские спектры примесных атомов независимо от концентрации железа представляют собой квадрупольные дублеты, отвечающие центрам Fe^{3+} (рис. 8).

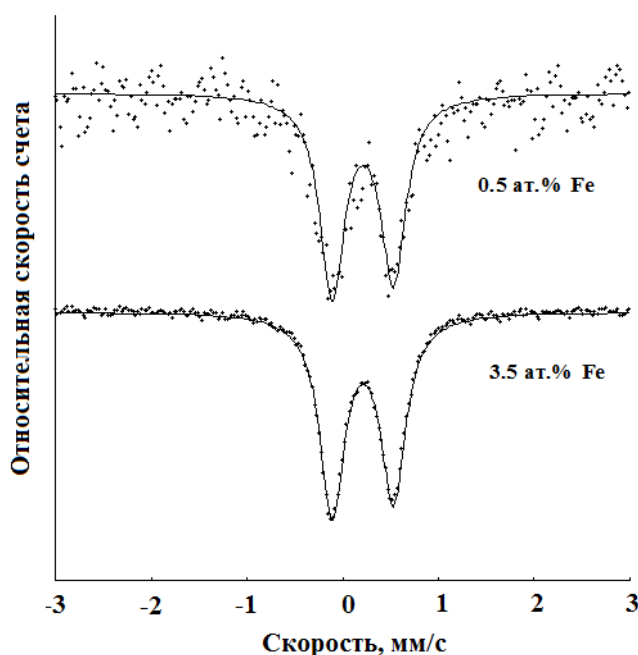


Рис. 8. Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в модифицированных пленках AsSe_4 при комнатной температуре для концентраций 0,5 и 3,5 ат.% Fe.

Показано разложение экспериментальных спектров на квадрупольный дублет, отвечающий центрам Fe^{3+}

Такое поведение примесных атомов железа объясняется тем, что избыточное содержание в стеклах селена (по сравнению с As_2Se_3) приводит к увеличению концентрации собственных дефектов структурной сетки стекла акцепторного типа, и поэтому даже при концентрации $\sim 3,5$ ат.% все атомы железа оказываются в ионизованном состоянии.

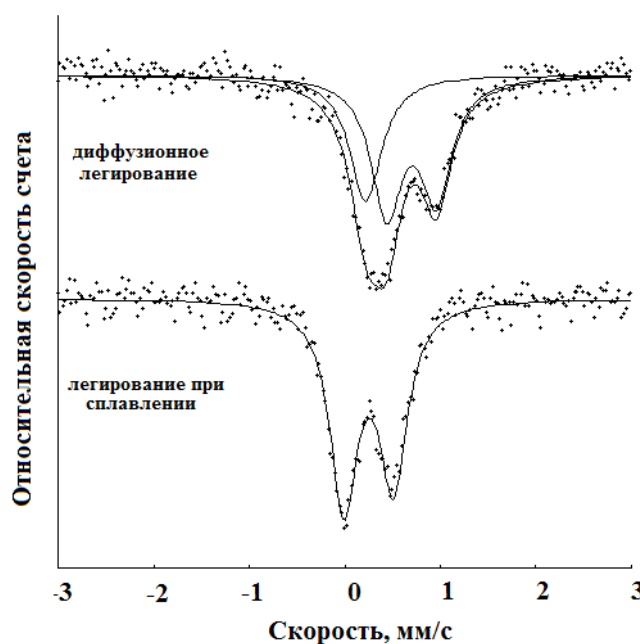


Рис. 9. Эмиссионные мессбауэровские спектры при комнатной температуре примесных атомов ^{57}Co (^{57m}Fe) в стеклах As_2Se_3 , приготовленных путем диффузии ^{57}Co (при 160°C в течение 120 часов в вакууме) и путем сплавления $^{57}\text{CoCl}_2$ с As_2Se_3 (при 950°C с последующей закалкой расплава на воздухе). Показано разложение верхнего спектра на квадрупольный дублет и синглет (спектр отвечает фазе Co_3Se_4) и разложение нижнего спектра на квадрупольный дублет (спектр отвечает центрам Fe^{3+})

В заключение отметим, что примесные атомы железа в структурную сетку стеклообразных полупроводников можно ввести путем легирования стекол радиоактивным изотопом ^{57}Co , после распада которого в узлах кобальта образуются примесные атомы железа. Мессбауэровские источники $\text{As}_2\text{Se}_3:^{57}\text{Co}$ были приготовлены путем диффузии ^{57}Co в стекло (при 160°C в течение двух или 120 часов в вакууме) и путем сплавления $^{57}\text{CoCl}_2$ с As_2Se_3 (при 950°C с последующей закалкой расплава на воздухе). Как видно из рисунка 9, эмиссионный мессбауэровский спектр источника, приготовленного методом диффузии, отвечает фазе Co_3Se_4 (атомы Co^{3+} занимают деформированные октаэдрические позиции, и спектр от них представляет собой квадрупольный дублет, а атомы Co^{2+} занимают тетраэдрические позиции, и спектр от них представляет собой одиночную линию), тогда как спектр источника, приготовленного методом сплавления, отвечает центрам Fe^{3+} .

В ы в о д ы

Примесные атомы железа в стеклообразных пленках селенида мышьяка, модифицированного железом, стабилизируются в виде центров Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые соответствуют нейтральному и ионизованному состояниям донорного одноэлектронного центра железа. Соотношение концентраций центров Fe^{2+} и Fe^{3+} зависит от состава стекла (доля центров Fe^{3+} растет с ростом содержания селена в стеклах), причем уровень Ферми с ростом концентрации железа сдвигается ко дну зоны проводимости (с увеличением концентрации железа ширина запрещенной зоны стеклообразного селенида мышьяка, определенных по температурной зависимости электропроводности, уменьшается, тогда как оптическая ширина запрещенной зоны практически не изменяется).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордовский В. А., Анисимова Н. И., Марченко А. В., Али Х. М., Серегин П. П. Структура стекол германий-сера, германий-селен и германий-теллур // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2010. № 135. С. 36–44.
2. Бордовский В. А., Жаркой А. Б., Кастро Р. А., Марченко А. В. Свойства и структура халькогенидных стекол, включающих двухвалентное олово // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2007. Т. 8. № 38. С. 41–50.
3. Бордовский В. А., Марченко А. В., Дземидко И. А. Устойчивость валентных состояний олова в структуре стекол $(As_2Se_3)_{1-z}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2008. № 64. С. 37–44.
4. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П. Влияние аморфизации на локальное окружение атомов в халькогенидах мышьяка // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 5. С. 706–711.
5. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Теруков Е. И. Исследование влияния аморфизации на локальную структуру халькогенидов мышьяка // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 1. С. 7–10.
6. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Дашина А. Ю., Серегин П. П. Примесные центры, образующиеся в результате ядерных превращений в стеклообразных халькогенидах мышьяка // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2011. № 141. С. 17–25.
7. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Кожокарь М. Ю., Николаева А. В. Модели U-минус центра олова в халькогенидных кристаллических и стеклообразных полупроводниках // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2012. № 147. С. 37–50.
8. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Смирнова Н. Н., Теруков Е. И. Определение состава стекол и пленок As-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // Письма в Журнал технической физики. 2009. Т. 35. № 22. С. 15–22.
9. Бордовский Г. А., Немов С. А., Марченко А. В., Серегин П. П., Зайцева А. В. Мессбауэровские U-центры как инструмент исследования бозе-конденсации в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 10. С. 1172–1179.
10. Бордовский Г. А., Немов С. А., Марченко А. В., Серегин П. П. Мессбауэровские исследования двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией в кристаллических и аморфных полупроводниках (о б з о р) // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 1. С. 3–23.
11. Кастро Р. А., Немов С. А., Серегин П. П., Добродуб А. А. Двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией в твердых растворах $Pb_{1-x}Sn_xS$ // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2006. Т. 6. № 15. С. 120–131.
12. Марченко А., Серегин П. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. Примеси и радиационные дефекты в полупроводниках. Verlag: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken. Deutschland, 2014. 192 p.
13. Марченко А., Серегин П. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. Пространственное распределение электронных дефектов в высокотемпературных сверхпроводниках. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 2015. 284 p.
14. Марченко А. В., Дашина А. Ю., Дземидко И. А., Кожокарь М. Ю. Определение состава халькогенидных стекол и пленок методом рентгенофлуоресцентного анализа // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2011. № 138. С. 45–52.
15. Серегин П. П., Налетко А. С., Кожокарь М. Ю., Рабчанова Т. Ю. Примесь железа в аморфном гидрогенизированном кремнии // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. 2013. № 154. С. 64–69.
16. Серегин П. П., Бордовский Г. А., Марченко А. В. Мессбауэровские U-минус центры в полупроводниках и сверхпроводниках. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland, 2011. 297 с.
17. Anderson P. W. Model for electronic structure of amorphous semiconductors. Physical Review Letters. 1975. V. 34. N 15. P. 953–955.
18. Bordovsky G. A., Seregin P. P., Marchenko A. V. Mössbauer of negative u centers in semiconductors and superconductors. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 2012. 500 p.
19. Bordovskii G. A., Castro R. A., Marchenko A. V., Seregin P. P. Thermal stability of tin charge states in the structure of the $(As_2Se_3)_{0.4}(SnSe)_{0.3}(GeSe)_{0.3}$ glass // Glass Physics and Chemistry. 2007. Т. 33. № 5. С. 467–470.

20. *Habbar J.* Electron correlations in narrow energy bands. Proc Roy Soc. A276, 238–257 (1963); Electron correlations in narrow energy bands. II. The Degenerate Band Case. Proc Roy Soc. A277, 237–259 (1964); Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. Proc Roy Soc. A281, 401–419 (1964).

REFERENCES

1. *Bordovskii G. A., Anisimova N. I., Marchenko A. V., Ali X. M., Seregin P. P.* Struktura stekol germanii-sera, germanii-selen i germanii-tellur // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2010. № 135. С. 36–44.
2. *Bordovskii V. A., Jarkoy A. B., Kastro R. A., Marchenko A. V.* Svoistva i struktura halkogenidnih stekol, vkluchayushchih dvuhvalentnoe olovo // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2007. T. 8. № 38. S. 41–50.
3. *Bordovskii V. A., Marchenko A. V., Dzemidko I. A.* Ustoichivost valentnih sostoyanii olova v strukture stekol $(As_2Se_3)_{1-x}(SnSe)_{z-x}(GeSe)_x$ // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2008. № 64. S. 37–44.
4. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P.* Vliyanie amorfizatsii na lokalnoe okrujenie atomov v halkogenidah mishyaka // *Fizika i himiya stekla*. 2008. T. 34. № 5. S. 706–711.
5. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Terukov E. I.* Issledovanie vliyaniya amorfizatsii na lokalnuyu strukturu halkogenidov mishyaka // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2009. T. 43. № 1. S. 7–10.
6. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Dashina A. Yu., Seregin P. P.* Primesnie tsentri, obrazuyuschiesya v rezultate yadernih prevraschenii v stekloobraznih halkogenidah mishyaka // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2011. № 141. S. 17–25.
7. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Kojokar M. Yu., Nikolaeva A. V.* Modeli U-minus tsentra olova v halkogenidnih kristallicheskih i stekloobraznih poluprovodnikah // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2012. № 147. S. 37–50.
8. *Bordovskii G. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Smirnova N. N., Terukov E. I.* Opredelenie sostava stekol i plenok As-Se metodom rentgeno fluores-tsentnogo analiza // *Pisma v Jurnal tehnichekoj fiziki*. 2009. T. 35. № 22. S. 15–22.
9. *Bordovskii G. A., Nemov S. A., Marchenko A. V., Seregin P. P., Zaitseva A. V.* Messbauerovskie U-tsentr i kak instrument issledovaniya boze-kondensatsii v poluprovodnikah // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2008. T. 42. № 10. S. 1172–1179.
10. *Bordovskii G. A., Nemov S. A., Marchenko A. V., Seregin P. P.* Messbauerovskie issledovaniya dvuhelektronnih tsentrov s otritsatelnoy korrelyacionnoy energiei v kristallicheskih i amorfnyh poluprovodnikah (obzor) // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2012. T. 46. № 1. S. 3–23.
11. *Kastro R. A., Nemov S. A., Seregin P. P., Dobrodub A. A.* DvuhElektronnie tsentri s otritsatelnoy korrelyatsionnoy energiei v tverdyh rastvorah $Pb_{1-x}Sn_xS$ // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2006. T. 6. № 15. S. 120–131.
12. *Marchenko A., Seregin P.* Emissionnaya messbauerovskaya spektroskopiya. Primesi i radiatsionnie defekti v poluprovodnikah. Verlag: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken. Deutschland, 2014. 192 p.
13. *Marchenko A., Seregin P.* Emissionnaya messbauerovskaya spektroskopiya. Prostranstvennoe raspredelenie elektronnyh defektov v vysokotemperaturnykh sverhprovodnikah. Verlag: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken. Deutschland, 2014. 192 p.
14. *Marchenko A. V., Dashina A. Yu., Dzemidko I. A., Kojokar M. Yu.* Opredelenie sostava halkogenidnyh stekol i plenok metodom rentgeno fluores-tsentnogo analiza // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2011. № 138. S. 45–52.
15. *Seregin P. P., Naletko A. S., Kojokar M. Yu., Rabchanova T. Yu.* Primes jeleza v amorfnom gidrogenizirovannom kremnii // *Izvestiya Rossiiskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. A. I. Gertsena*. 2013. № 154. S. 64–69.
16. *Seregin P. P., Bordovskii G. A., Marchenko A. V.* Messbauerovskie U-minus tsentri v poluprovodnikah i sverhprovodnikah. Verlag: LAP LAMBERT // Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland, 2011. 297 s.
17. *Anderson P. W.* Model for electronic structure of amorphous semiconductors. Physical Review Letters. 1975. V. 34. N 15. P. 953–955.

18. Bordovsky G. A., Seregin P. P., Marchenko A. V. Mössbauer of negative u centers in semiconductors and superconductors. Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland, 2012. 500 p.

19. Bordovskii G. A., Castro R. A., Marchenko A. V., Seregin P. P. Thermal stability of tin charge states in the structure of the $(As_2Se_3)_{0,4}(SnSe)_{0,3}(GeSe)_{0,3}$ glass // Glass Physics and Chemistry. 2007. T. 33. № 5. С. 467–470.

20. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. Proc Roy Soc. A276, 238–257 (1963); Electron correlations in narrow energy bands. II. The Degenerate Band Case. Proc Roy Soc. A277, 237–259 (1964); Electron correlations in narrow energy bands. III. An improved solution. Proc Roy Soc. A281. 401–419 (1964).

М. А. Горяев

СПЕКТРАЛЬНАЯ СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА В КРЕМНИИ

Исследованы спектры фотопроводимости на постоянном токе порошкообразных образцов кремния. Показано, что нанесение на поверхность микрокристаллов органических красителей эффективно увеличивает фотопроводимость в полосе поглощения красителей.

Ключевые слова: кремний, спектры фотопроводимости, сенсibilизация органическими красителями.

М. Goryaev

SPECTRAL SENSITIZATION OF INTERNAL PHOTOEFFECT IN SILICON

The photoconductivity spectra of the powdered silicon have been investigated on the direct current. It is shown that organic dyes on the semiconductor microcrystal surface effectively increase internal photoconductivity in the dye absorption band.

Keywords: silicon, photoconductivity spectra, sensitization by organic dyes.

Спектральная сенсibilизация органическими красителями фотоэлектрической и фотохимической чувствительности широкозонных ($E_g > 2,5$ эВ) полупроводников (AgHal, ZnO, TiO₂ и других) в видимой и ближней инфракрасной областях спектра широко используется в различных устройствах регистрации и преобразования световой энергии. В классической фотографии сенсibilизация красителями является наиболее эффективным способом управления уровнем и спектром чувствительности фотографических материалов на основе галогенидов серебра [1; 3; 4; 10], а солнечные ячейки с использованием частиц двуокиси титана с сенсibilизирующими красителями предлагаются как альтернативные кремниевым солнечным батареям [11]. Л. Н. Ионовым и И. А. Акимовым была показана возможность спектральной сенсibilизации красителями СВЧ-фотопроводимости узкозонных полупроводников [8]. В настоящей работе проведены исследования внутреннего фотоэффекта в кремнии на постоянном токе и обнаружена эффективная сенсibilизация фотопроводимости в области поглощения нанесенных на поверхность полупроводника красителей.

Исследования проводили на порошкообразных образцах кремния с размером микрокристаллов в несколько микрон. На поверхность микрокристаллов кремния наносились