Г. А. Бордовский, Р. А. Кастро

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ СТЕКЛООБРАЗНОГО As_2Se_3

Исследованы релаксационные и диэлектрические свойства модифицированных пленок $As_2Se_3(Bi)_x$ в области инфранизких частот. Обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости с возрастанием процентного содержания Bi и существование максимумов I рода на частотных зависимостях tg δ. Сделано заключение о существовании проводящих структур (кластеров), образованных при внедрении атомов Bi в матрицу стекла. Рассчитаны времена релаксации двух поляризационных процессов, связанных с этими структурными единицами.

Введение

Отмеченное слабое влияние примесей на проводимость халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), характерное для мышьяковистых ХСП, объяснялось согласно представлениям о том, что структура стекла может перестраиваться вокруг примесных атомов, насыщая все химические связи. В ряде работ была показана возможность эффективного воздействия примесей на электрические свойства аморфных ХСП при использовании холодного легирования, при котором температура в процессе введения легирующей добавки не должна превышать температуру размягчения аморфного вещества. Важным моментом при этом является выбор легирующей примеси, поскольку при таком способе легирования атомы примеси имеют значительно меньшую возможность для такого встраивания в атомный каркас стекла с выполнением необходимых условий валентности.

Влияние примеси таких элементов, как висмут Bi и свинец Pb на многие свойства ХСП изучалось в [1, 2], при этом были обнаружены особенности влияния этих элементов на ХСП, отличающие их от простых легирующих примесей, к которым, как известно, эти стеклообразные полупроводники не чувствительны. Указанное может служить подтверждением предположения о важной роли координационных взаимодействий в ХСП. Весьма вероятны также координационные взаимодействия на поверхности ХСП в условиях химических или адсорбционных воздействий.

Настоящая работа имела целью исследование характера распределения атомов свинца и висмута в матрице стеклообразного As_2Se_3 посредством изучения электронных свойств модифицированных слоев в области инфранизких частот.

Методика эксперимента

Исследование структуры модифицированных слоев As_2Se_3 проводилось на основе изучения их поляризационных и диэлектрических свойств в длинновременном интервале. Дисперсионные зависимости диэлектрических параметров были рассчитаны из кривых изотермической релаксации темнового тока *I(t),* снятых при разных температурах ($T = 293$ ... 344 K) для разной степени модифицирования (с введением до 20 ат. % в состав стекла). Слои As_2Se_3(Bi, Pb) толщиной $d \sim 1{,}0$ мкм были получены методом высокочастотного совместного распыления стекла и модификатора на частоте электромагнитного поля 13,6 Мгц в атмосфере аргона при давлении 1,07 Па. Образцы имели конфигурацию сэндвича с алюминиевыми электродами и площадь контактов 15,0 мм^2.

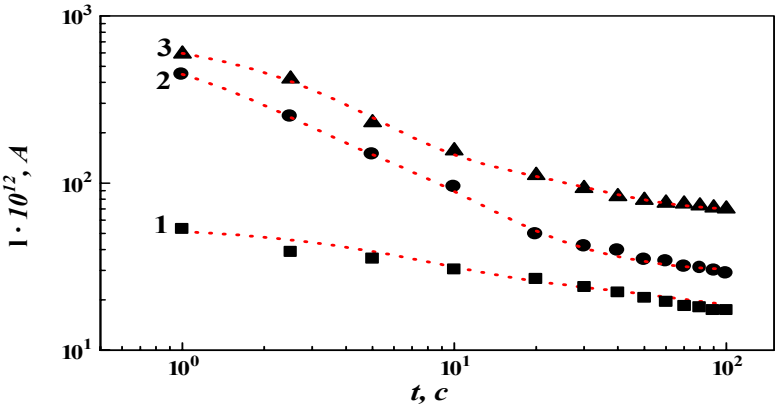
Релаксационные свойства

Как видно из экспериментальных кривых, представленных на рис. 1 для образцов чистого As_2Se_3, наблюдается один участок гиперболического спада по закону $I \sim t^{-n}$ ($n = 0{,}40$ ... 0,85). При добавле-

нии примеси (Bi) характер изотермического спада тока меняется, и процесс поляризации структур характеризуется набором гипербол, отвечающим различным участкам спада $I(t)$. Кроме того, по мере увеличения процентного содержания Bi происходит ускорение релаксационных процессов, что проявляется в уменьшении эффективного времени релаксации τ_e (рис. 2).

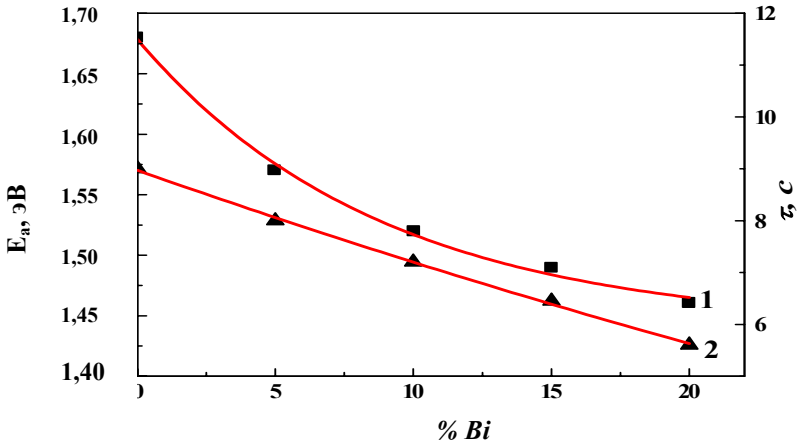
Образцы As_2Se_3 также показывают гиперболический спад с увеличением процентного содержания Pb до 20 ат. %. Показатель степени n меняется в пределах 0,95—1,02. В отличие от Bi, примесь Pb вызывает незначительное увеличение τ_e для рассматриваемого временного интервала.

Для модифицированных образцов кривые ИТР, снятые при разных температурах, позволили оценить значение энергии активации проводимости E_σ, которая уменьшалась с увеличением количества внедренной примеси в пределах $\Delta E_\sigma = (1{,}70 \div 1{,}46)$ эВ для As_2Se_3(Bi) и $\Delta E_\sigma = (1{,}80 \div 1{,}35)$ эВ для As_2Se_3(Pb) (табл. 1, рис. 2).



1 — 0% Bi; *2* — 10% Bi; *3* — 20% Bi; U = 0,1 В

Рис. 1. Спад темнового тока в As_2Se_3 и As_2Se_3 (Bi) при комнатной температуре



1 — E_a; *2* — τ_e

Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости E_a и эффективного времени релаксации темнового тока τ_e от процентного содержания примеси висмута

Таблица 1

Изменения параметра релаксации и энергии активации проводимости в модифицированных пленках As_2Se_3

Содержание Bi, ат. %	τ_e, с	ΔE_σ, эВ	Содержание Pb, ат. %	τ_e, с	ΔE_σ, эВ
5	8,0	1,57	5	3,14	1,80
10	7,5	1,50	10	3,20	1,54
20	5,7	1,46	20	3,74	1,35

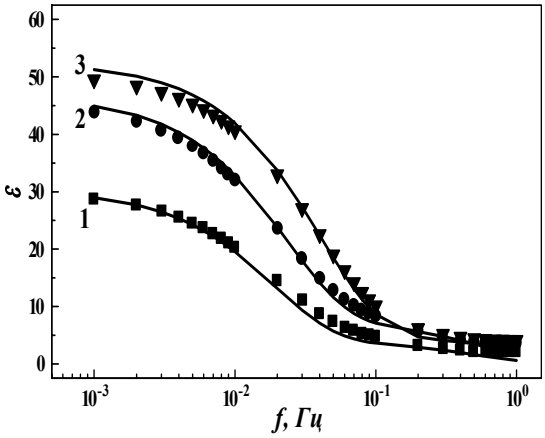
Диэлектрические свойства

Для большинства образцов наблюдается резкое возрастание действительной ε' и мнимой частей ε'' комплексной диэлектрической проницаемости при увеличении содержания Bi в диапазоне частот $f = 10^{-2}$–$6\cdot10^{-1}$ Гц (рис. 3). При частоте $f = 10^{-2}$ Гц глубина дисперсии ε' имеет значение $\Delta\varepsilon' = \varepsilon' - \varepsilon'_{ст} = 40$. Концентрационная зависимость ε' также показывает, что чем меньше частота, тем чувствительнее значение диэлектрической проницаемости к внедрению примеси (рис. 4).

Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь характеризуется существованием нескольких максимумов для уровня модифицирования до 10 ат. % (рис. 5). Выше этого значения на дисперсионных кривых tg δ выделяется один четкий максимум на частоте $f = 2\cdot10^{-1}$ Гц.

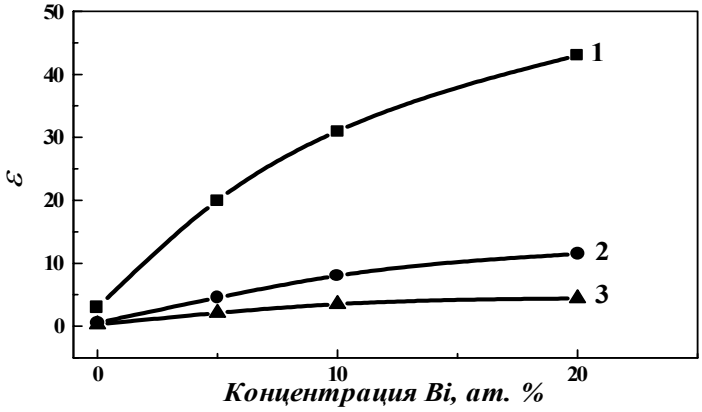
Плотность локализованных состояний

Расчет плотности локализованных состояний N(E) проводился для образцов с разным содержанием висмута методом емкостной спектроскопии [3]. На рис. 6 видно, что внедрение примеси по-особому влияет на плотность состояний в интервале энергий E_v — E = 1,15 ÷ 1,3 эВ. Обнаружено, что при модифицировании в данном энергетическом интервале N(E) уменьшается для всех образцов. Для образцов с содержанием примеси, равным 5 ат. %, N(E) увеличивается, а потом снова спадает. Изменение вида функции плотности состояний также связано, по-видимому, с образованием собственных структур Me + ХСП, приводящих к изменению концентрации дефектов, которые обусловливают существование таких глубоких состояний в окрестностях уровня Ферми.



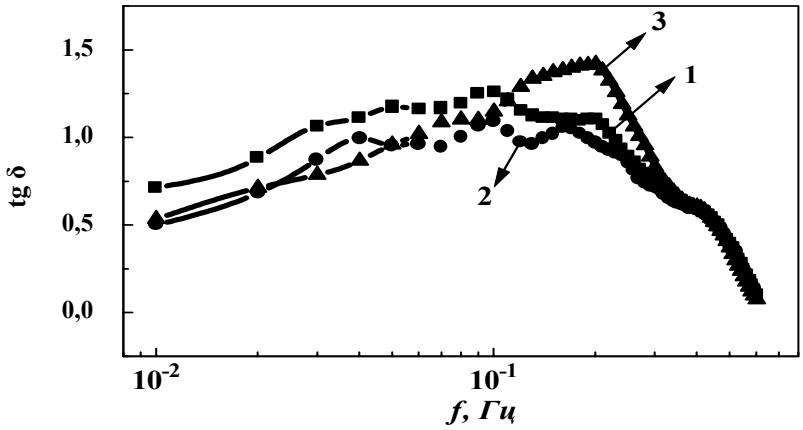
1 — 5 ат. % Bi; *2* — 10 ат. % Bi; *3* — 20 ат. % Bi

Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов As_2Se_3 при разных уровнях модифицирования



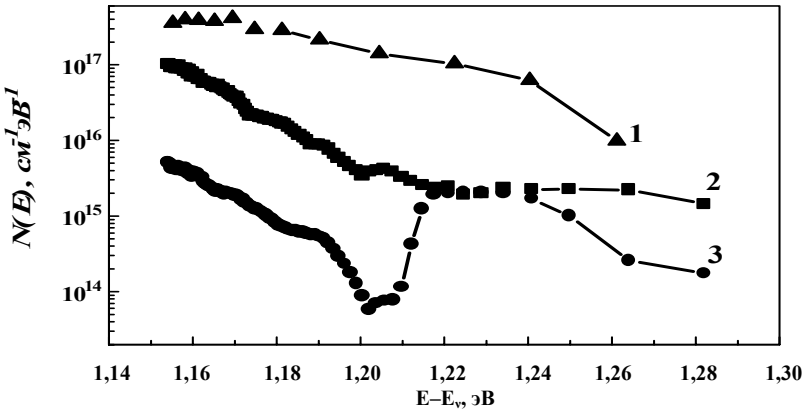
1 — 10^{-2} Гц; *2* — 10^{-1} Гц; *3* — $6{\cdot}10^{-1}$ Гц

Рис. 4. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов As_2Se_3(Bi) при разных значениях частоты электрического поля



1 — 5 ат. % Bi; *2* — 10 ат. % Bi; *3* — 20 ат. % Bi

Рис. 5. Частотная зависимость tg δ для образцов As_2Se_3 при разных уровнях модифицирования



1 — 0 ат. %, *2* — 20 ат. %, *3* — 5 ат. %

Рис. 6. Плотность локализованных состояний для образцов As_2Se_3 с разным процентным содержанием примеси Bi

Обсуждение результатов

Согласно дырочно-кластерной модели [4], стекла и их расплавы рассматриваются как микронеоднородные среды, состоящие из двух динамических компонентов: упорядоченных областей (кластеров), расположенных в неупорядоченной рыхлоупакованной матрице. При модифицировании слоев a-As_2Se_3 висмутом, по-видимому, часть атомов Bi входит в матрицу стекла с образованием твердого раствора с комплексами As_2Se_3, и лишь небольшая часть атомов Bi образует в запрещенной зоне электрически активные донорные уровни. Образованные структуры Me+стекло играют в данном случае роль проводящих включений в плохо проводящей сетке стекла [5]. Можно предположить, что именно такие структуры, связанные с атомами Bi, и ответственны за изменение характера темнового спада и уменьшение эффективного времени релаксации.

С другой стороны, как известно [6], неоднородное вещество, представляющее собой высокопроводящие включения в изолирующей среде, по своим свойствам аналогично диэлектрику с определенным временем дипольной релаксации (эффект Максвелла—Вагнера) и при достаточно низких частотах может характеризоваться значительной величиной диэлектрической проницаемости. Кроме того, если на температурно-частотной зависимости диэлектрических потерь выявляются четкие релаксационные максимумы (максимумы I рода), то это означает существование в неполярной матрице замкнутых проводящих включений. Аномально быстрое возрастание диэлектрической проницаемости при увеличении содержания Bi, а также существование максимумов на частотной зависимости tg δ указывают на наличие в объеме исследуемых соединений проводящих микроструктур, что подтверждает предположения о микронеоднородности систем, обладающих такими свойствами.

Если предположить существование двух поляризационных процессов, соответствующих двум вышеназванным структурным единицам в стекле, то дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для слоев As_2Se_3(Bi) разного уровня модифицирования, можно аппроксимировать функцией Коула—Коула [7] как суммой экспонент вида:

$$\varepsilon = \mathrm{Re}\left\{\varepsilon'(\infty) + \frac{\delta\varepsilon'^{(1)}}{1+(i\omega\tau_1)^{1-\alpha}} + \frac{\delta\varepsilon'^{(2)}}{1+(i\omega\tau_2)^{1-\alpha}}\right\} \qquad (1)$$

где τ_1 и τ_2 — это времена релаксации двух процессов поляризации: 1) поляризации структурных единиц стекла и 2) поляризации структурных единиц стекла с добавками металла (кластеров) в электрическом поле, α — релаксационный параметр.

Расчет значений времен релаксации τ_1 и τ_2 по формуле (1) представлен в таблице 2. Как видно из таблицы, наблюдается увеличение времени релаксаций для обоих релаксационных процессов с увеличением процентного содержания примеси Bi. Хорошее совпадение экспериментальных кривых с теоретическими кривыми, рассчитанными по формуле (1), видно на рис. 3, и тоже подтверждает предположение о существовании кластеров в структуре модифицированного стекла.

Обнаруженные закономерности, кроме того, подтверждают предположения о том, что примесь металлов ведет себя как положительно заряженная примесь [8], влияние которой согласно закону электронейтральности для концентрации заряженных примесей и дефектов, описывается эмпирическим уравнением: $[M^+] + [D^+] = [D^-]$. Таким образом, можно сделать вывод об изменении соотношения концентрации дефектных центров типа D^+ и D^-, определяющих природу локализованных состояний и, тем самым, электронные свойства данных сэндвич структур. Изменение вида функции плотности состояний также связано, по-видимому, с образованием собственных структур Me + ХСП, которые обусловливают существование глубоких состояний в окрестностях уровня Ферми.

Таблица 2

Времена релаксации двух поляризационных процессов для образцов с различным процентным содержанием Bi

Образцы $As_2Se_3Bi_x$	Времена релаксации (с)	
	τ_1	τ_2
x = 5 ат. %	0,019	0,119
x = 10 ат. %	0,020	0,130
x = 20 ат. %	0,037	0,172

Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о существовании в матрице стекла проводящих структур, образованных при внедрении атомов металла в матрицу стекла с образованием кластеров Me + стекло. Можно предположить, что обнаруженная микронеоднородность модифицированных слоев As_2Se_3 вызывает увеличение диэлектрической проницаемости с возрастанием процентного содержания Bi, появление максимумов I рода на частотных зависимостях tg δ, а также существование двух поляризационных процессов с разными временами релаксации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Аванесян В. Т., Бордовский В. А., Кастро Р. А.* Влияние примеси висмута на процессы релаксации темнового тока в слоях As_2Se_3 // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 4. С. 643–645.
2. *Anisimova N., Avanesyan V., Bordovski G., Castro R., Nagaytcev A.* Polarization properties of layers in As-Se modified system // Proc. VIII Intern. Symp. on Electrets. — Paris, France, 1994. P. 136–141.
3. *Balberg I., Gal E.* Determination of distribution of states in hydrogenated amorphous sislcon from capacitance-voltage characteristics // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 58. P. 2617–2627.
4. *Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. Б., Сандитов Б. Д., Сангадиев С. Ш.* Дырочно-кластерная модель стеклообразных твердых тел и их расплавов // Стекла и твердые электролиты: Тез. докл. Межд. конф. Санкт-Петербург, 17–19 мая 1999 г. — СПб., 1999. С. 13.
5. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К. Д. Цэндина. — СПб., 1996.
6. *Мазурин О. В., Браиловский В. Б.* Проблема микронеоднородности стекол в свете изучения их электрических свойств // Стеклообразное состояние. — М.; Л., 1965. С. 277–279.
7. *Cole K., Cole R.* Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics // J. Chem. Phys. 1941. Vol. 9. P. 341–351.
8. *Казакова Л. П., Лебедев Э. А.* Влияние примеси металлов на дрейфовую подвижность носителей заряда в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // ФТП. 1998. Т. 32. № 7. С. 803–805.

G. Bordovsky, R. Castro

THE CLUSTER STRUCTURE OF MODIFIED As_2Se_3 GLASSY LAYERS

Relaxation and dielectric properties of modified layers $As_2Se_3(Bi)_x$ in the infra-low frequency range are studied. The increase of the dielectric permeability and the existence of I order maximums in the frequency dependence of tg δ are found. A conclusion about the existence of conducting structures (clusters) formed with introducing Bi atoms in a glassy matrix is made. The relaxation periods of two polarization processes which are connected with these structural units (clusters and glassy matrix) are calculated.