

Ш.Ш. Сарсембинов, О.Ю Приходько,
М.Ж. Мальтекбасов,
А.П. Рягузов, С.Я. Максимова

СТРУКТУРНАЯ И ПРИМЕСНАЯ
МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Алматы
«Қазақ университеті»
2015

УДК 537.311.322

ББК 22.379

С 87

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
физико-технического факультета и РИСО КазНУ им. аль-Фараби*

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор **С.Е. Кумек**
доктор физико-математических наук, профессор **А.С. Дробышев**
доктор физико-математических наук, профессор **Х.А. Абдуллин**

С 87 Структурная и примесная модификация электронных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников: монография / [Ш.Ш. Сарсембинов], О.Ю. Приходько, М.Ж. Мальтекбасов, А.П. Рягузов, С.Я. Максимова. – Алматы: Казак университеті, 2015. – 240 с.

ISBN 978-601-04-1645-1

Коллективная монография посвящена проблеме направленного изменения электронных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников. В частности, авторами рассмотрены современное состояние проблемы управления электронными свойствами некристаллических полупроводников, атомная и локальная структуры структурно-модифицированных аморфных пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников, электронные процессы в примесно- и структурно-модифицированных аморфных пленках этого класса некристаллических полупроводниковых материалов.

Предназначена для студентов, преподавателей, специалистов, а также исследователей, работающих в области физики твердого тела, физического материаловедения и физики и техники полупроводников.

УДК 537.311.322

ББК 22.379

ISBN 978-601-04-1645-1

© Коллектив авторов, 2015
© КазНУ имени аль-Фараби, 2015

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- НП – некристаллические полупроводники
ХСП – халькогенидные стеклообразные полупроводники
КРС – комбинационное рассеяние света
ТИ – термическое испарение в вакууме
ВЧ – высокочастотное ионно-плазменное распыление
FSDP – (first sharp diffraction peak) первый резкий дифракционный пик
ФРРА, $\Phi(R)$ – функция радиального распределения атомной плотности
 Z_{As} , Z_{Se} , Z_S – число ближайших соседей у атомов As, Se и S
 Φ – угол между валентными связями
 R_1 – радиус первой координационной сферы
 R_2 – радиус второй координационной сферы
 d – межплоскостное расстояние, «квазипериод» атомной структуры
 L – протяженность области среднего порядка атомной структуры
 L – толщина образца
 λ – длина волны излучения
 N – количество атомов в единице объема
 θ – угол рассеяния рентгеновских лучей
 $P(\theta)$ – коэффициент поляризации
 A – коэффициент поглощения рентгеновских лучей
 F_i^2 – атомный фактор рассеяния As, Se и S
 K_{As} , K_{Se} , K_S – угловые зависимости атомных факторов рассеяния
 Q_1 – площадь под первым максимумом кривой радиального распределения атомной плотности
 $I(2\theta)$ – интенсивность рассеянного рентгеновского излучения
 ν – частота
 $\Delta \nu$ – частота фонона
 T – температура образца
 α – коэффициент оптического поглощения
 $T(\lambda)$ – коэффициент пропускания
 $R(\lambda)$ – коэффициент отражения
 σ – проводимость
 σ_ϕ – фотопроводимость
 E_g – оптическая ширина запрещенной зоны
 E_σ – энергия активации проводимости
 ΔE_F – смещение уровня Ферми
 C – предэкспоненциальный множитель
 N_0 – концентрация носителей заряда
 E – напряженность электрического поля
 μ_n , μ_p – дрейфовые подвижности электронов и дырок, соответственно
 ε – энергия активации дрейфовой подвижности носителей заряда
 I_ϕ^- , I_ϕ^+ – фототок при разной полярности приложенного напряжения на верхнем электроде

ВВЕДЕНИЕ

Физика полупроводниковых материалов с некристаллической структурой является одной из новых и быстро развивающихся областей физики конденсированного состояния. Интерес к данной области физики вызван, прежде всего, необходимостью понимания природы электронных процессов, протекающих при переходе от сред, обладающих трансляционной симметрией структуры, к средам с отсутствием дальнего порядка в строении вещества [1, 2]. Кроме того, разупорядоченность структуры обуславливает широкий спектр новых специфических свойств и явлений, не имеющих аналогов в упорядоченных (кристаллических) полупроводниковых средах [3-10]. Специфические свойства некристаллических полупроводников (НП) связывают с собственными заряженными и нейтральными дефектами структуры [1, 2, 11].

В настоящее время в физике некристаллических полупроводников остается актуальной проблема эффективного управления электронными свойствами халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) – перспективного класса НП, обладающего рядом уникальных свойств. Традиционные методы управления электронными свойствами полупроводниковых материалов, такие как введение примеси при синтезе или методом термодиффузии, для ХСП оказались малоэффективными [5, 6].

В работах [2, 5] было показано, что значительное изменение электронных свойств некоторых ХСП, в частности, многокомпонентного состава $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}\text{Se}_{32}\text{As}_4$, вплоть до изменения знака коэффициента термоэдс, может быть осуществлено путем ионно-плазменного высокочастотного сораспыления ХСП и переходного металла. Такой способ, позволяющий вводить в ХСП большие концентрации примеси, избегая кристаллизации, получил название метода «холодного» легирования или модифицирования (химической модификации) [2]. Примесное модифицирование представляет большой интерес как для физики неупорядоченных твердых тел, создавая возможность изучения не только собственных, но и примесных НП, так и для практики, откры-

вая пути создания различных аморфных полупроводниковых гомо- и гетероструктур. Вместе с тем, круг НП, для которых была показана возможность модифицирования, весьма узок и включал, в основном, многокомпонентные ХСП. Неясным оставался также вопрос о влиянии химической природы легирующей примеси на электронные процессы.

С другой стороны, на протяжении достаточно большого времени для управления свойствами ХСП разрабатывается метод структурной модификации – получение материала одного и того же химического состава с разной структурой, и как следствие, с разными электронными свойствами [6, 7]. ХСП с разной структурой можно получать, изменяя технологические условия их приготовления. Таким образом, структурная модификация электронных свойств, наряду с примесной модификацией, является одним из современных подходов к решению проблемы управления электронными свойствами ХСП. Однако, к моменту начала данных исследований работы по структурной модификации свойств ХСП проводились главным образом для массивных образцов и пленок, полученных термическим испарением в вакууме. Возможности других методов получения пленок ХСП, в частности метода ионно-плазменного распыления, существенно отличающегося условиями парообразования и конденсации атомов, оставались практически неизученными.

Изучение структуры и электронных процессов в модифицированных некристаллических полупроводниках позволяет не только развить фундаментальные представления о связи структуры с электронными свойствами и роли примеси в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, но и определить круг новых практических применений этих материалов в различных областях современной электроники.

Среди большого многообразия ХСП наиболее важными являются халькогенидные стеклообразные полупроводники с низкокоординированными атомами халькогена [1, 4, 7], модельными составами для которых являются селенид (As_2Se_3) и сульфид (As_2S_3) мышьяка [11].

В данной монографии обобщаются результаты изучения структуры и электронных процессов в структурно- и примесномодифицированных ХСП системы As-Se (составов As_2Se_8 , As_2Se_3 , AsSe , As_3Se_2 , As_7Se_3) и состава As_2S_3 .

Глава 1 **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

В данной главе рассмотрены современные представления о структуре и основные электронные свойства некристаллических полупроводников, модели энергетического спектра электронных состояний и влияние примеси на электронные свойства некристаллических полупроводников, процессы переноса носителей заряда и фотоиндуцированные явления.

1.1. Основные методы получения некристаллических полупроводников

К некристаллическим полупроводникам относятся большой класс халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), аморфные кремний (a-Si), германий (a-Ge), углерод (a-C) и др. Среди них халькогенидные стеклообразные полупроводники отличаются легко перестраиваемой структурой. Такие структурные особенности ХСП позволяют проследить зависимость их электронных свойств от условий приготовления. Существуют два основных способа получения этих полупроводниковых материалов. Первый способ основан на охлаждении расплава, второй связан с конденсацией атомов вещества на холодную подложку [1, 4, 6].

Получение многокомпонентных ХСП осуществляется путем синтеза исходных элементов. Режим синтеза подбирается в зависимости от температуры плавления компонентов, упругости их паров, скорости охлаждения и др. Так, например, стеклообразные As-Se, As-S, As-S-Se, As-Se-Tl синтезируются при температуре 700°C. Системы, содержащие германий, синтезируются при 950°C, сплавы, содержащие Si, – при 1150°C [4, 6]. В работах [7, 12] отмечено, что основными условиями стеклообразова-

ния является полное отсутствие центров кристаллизации, или объемная доля их не должна превышать 10^{-6} см³. Опытным путем было установлено, что чем больше вязкость жидкой фазы вблизи температур ликвидуса и чем быстрее вязкость возрастает с понижением температуры, тем выше становится склонность к стеклообразованию. Температуру, при которой вещество из жидкого состояния переходит в твердую стеклообразную фазу, называют температурой стеклования T_g . Она зависит от скорости охлаждения, т.е. скорости перехода вещества из жидкой фазы в твердое стеклообразное состояние.

Устойчивость тонкопленочных аморфных структур к кристаллизации сильно зависит от фазового состояния системы, состава и условий конденсации атомов на подложку [13-15]. Для получения тонких аморфных пленок путем конденсации твердого вещества из паровой фазы на подложку наиболее часто используют термическое испарение (ТИ) в вакууме. Этот метод является традиционным, и ТИ пленки наиболее хорошо изучены. Применяются также и другие методы получения пленок, такие как ионно-плазменное распыление, разложение газов в тлеющем разряде и др. В принципе, условия получения аморфных пленок варьируются в широких пределах [4, 16-26]. В ряде случаев, из-за высоких значений энтропии пара при получении тонких аморфных пленок, во избежание образования центров кристаллизации, дополнительно осуществляют охлаждение подложки.

1.2. Современные представления о структуре некристаллических полупроводников

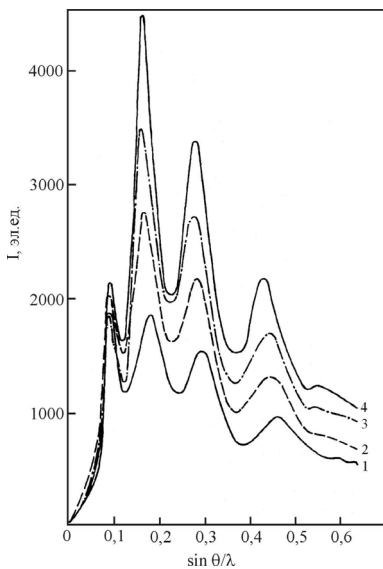
1.2.1 Ближний и средний порядок атомной структуры в некристаллических полупроводниках

Как показали структурные исследования [1, 25, 26], при переходе из упорядоченного в неупорядоченное состояние в НП ближний порядок атомной структуры сохраняется, и исчезает дальний порядок в строении вещества. При детальном рассмотрении атомной структуры неупорядоченных материалов оказалось, что для НП с преобладанием ковалентного типа химических связей, с учетом энергетического взаимодействия между атомами [6, 25, 26], параметрами ближнего порядка являются:

число ближайших соседних атомов (первое координационное число Z); их тип; расстояние от них до центрального атома (радиус первой координационной сферы – R_1); их угловое распределение относительно центрального атома, определяемое углами химических связей (валентными углами φ), и те атомы из второй координационной сферы, положение которых по отношению к атому, принятому за центральный, определяется длиной и углом ковалентной связи. Установлено [25, 26], что структура ближнего порядка в НП в определенной степени повторяет структуру ближнего порядка их кристаллических аналогов.

Наиболее широко применяемыми методами исследования атомной структуры ближнего порядка НП являются дифракционные методы, EXAFS, метод комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопия и др. [6, 27, 28]. На рисунке 1 приведены типичные спектры интенсивности дифракции рентгеновских лучей ХСП системы $As_2S_3-As_2Se_3$ [29, 30]. Можно видеть, что эти спектры представляют собой кривые с максимумами, различающимися между собой по амплитуде и полуширине пиков.

Кроме того, наблюдается уменьшение амплитуды пиков с увеличением угла дифракции 2θ . Для определения параметров атомной структуры ближнего порядка на основе спектров интенсивности рассеяния рентгеновских лучей осуществляется расчет функции радиального распределения атомной плотности (ФРРА). Впервые для ХСП эта функция была рассчитана Вайполиным и Порай-Кошицем [29, 30] для атомной структуры стеклообразного As_2Se_3 . На рисунке 2 приведена функция радиального распределения атомной плотности для этого материала.



1 – As_2S_3 ; 2 – $2As_2S_3-As_2Se_3$;
3 – $As_2S_3-2As_2Se_3$; 4 – As_2Se_3

Рисунок 1 – Кривые интенсивности дифракции рентгеновских лучей в ХСП системы $As_2S_3-As_2Se_3$ [30]

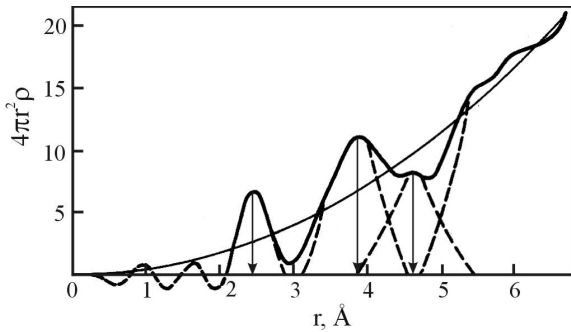


Рисунок 2 – Кривая функции радиального распределения атомов в стеклообразном As_2Se_3 [30]

Из ФРРА для стеклообразного As_2Se_3 , а позднее и для стеклообразного As_2S_3 , определены радиусы первой и второй координационных сфер. Например, в стеклообразном As_2S_3 значение радиуса первой координационной сферы R_1 составляет $2,31 \text{ \AA}$, второй – $R_2 = 3,46 \text{ \AA}$.

Анализ результатов дифракционных методов исследований структуры ХСП показывает, что большинство этих материалов имеет так называемую цепочечно-слоистую структуру: между атомами в слоях действует ковалентная связь, а слои между собой связаны слабыми связями Ван-дер-Ваальса.

В последнее время важное место в изучении атомной структуры НП занимает проблема так называемого среднего порядка [31-39]. Под средним порядком понимают взаимное упорядоченное расположение атомов или межатомные корреляции на расстояниях, превышающих радиусы первой и второй координационных сфер, т.е. за пределами ближнего порядка. Из множества экспериментальных данных, полученных дифракционными методами, как для халькогенидных стеклообразных полупроводников, так и для других материалов, установлено существование определенной упорядоченности структуры в масштабах среднего порядка, с соответствующим «квазипериодом» $d=2\pi/S$ (где $S = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$ – фактор рассеяния). Для ХСП различного состава d изменяется в пределах от $4,8$ до $6,2 \text{ \AA}$. Величина d оказывается существенно большей, чем межатомное расстояние в исследуемых материалах.

Существование среднего порядка подтверждается наличием первого резкого дифракционного максимума (first sharp diffraction peak – FSDP) при малых углах дифракции рентгеновских лучей (рисунок 1). Величина фактора рассеяния S_{FSDP} находится в пределах $1,0-1,3 \text{ \AA}^{-1}$ [40-43]. В работе [31] по формуле Шеррера была определена протяженность области среднего порядка L . Для стеклообразного As_2Se_3 она оказалась равной $\sim 15-20 \text{ \AA}$. Кроме того, установлено [36-39], что интенсивность и форма FSDP в определенной степени зависят от внешних воздействий, например, от воздействия температуры и света.

Для объяснения природы структурных корреляций в ХСП, ответственных за FSDP, были выдвинуты две группы гипотез. Первая связана с остаточными фрагментами кристаллической структуры, т.е. с сохраняющимся в стеклообразной матрице квазипериодическим расположением атомов в пределах, соответствующих корреляционной длине. Это утверждение было высказано в работе [44] на основе результатов изучения структуры ХСП методом дифракции рентгеновских лучей в стеклообразном и кристаллическом состояниях. На примере кристаллов Se , As_2S_3 и As_2Se_3 было установлено, что они обладают слоистой структурой с определенным периодом чередования слоев, примерно соответствующим положению FSDP в стекле. Гипотеза о квазикристаллической природе среднего порядка в ХСП развивалась и в работах [39, 45]. Ряд работ посвящен математическому моделированию кривых дифракции рентгеновских лучей, в которых была сделана попытка связать появление FSDP с кристаллическими конфигурациями в виде спиралей H - и полос B -упаковки. Кристаллоподобные характеристические конфигурационные упаковки пирамид AsS_3 в составе $a\text{-As}_2\text{S}_3$ приведены на рисунке 3.

Математическое моделирование показало, что FSDP может появиться только при упорядоченном расположении как минимум двух одинаковых (параллельной ориентации) кристаллитов B -конфигурации. Взаимное расположение H -конфигурации достаточно случайно и не приводит к возникновению FSDP. Как отмечают авторы [39, 45], в структуре ХСП присутствуют как B -конфигурации, так и H -конфигурации. На основе модели B -конфигураций в работах [46-49] предложено объяснение фотостимулированных структурных превращений в ХСП.

Однако гипотеза о квазикристаллической природе среднего порядка в НП испытывает серьезные трудности. Такая ситуация

связана с обнаружением сигналов FSDP не только в твердых, но и в жидких [50-53] конденсированных средах, в которых заведомо отсутствуют квазикристаллические фрагменты.

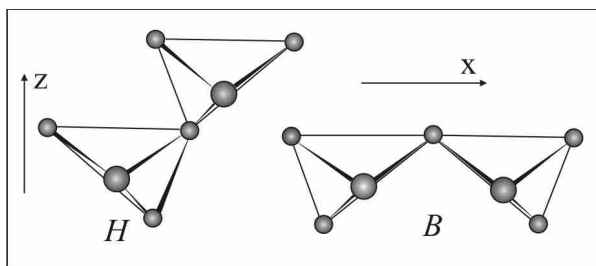


Рисунок 3 – Характеристические конфигурации упаковки [38]

Вторая гипотеза о природе среднего порядка построена на предположении о наличии кластерных квазиупорядоченных образований в стеклообразных полупроводниках. При этом природа самих кластеров связывается со специфичными квазиупорядоченными структурными дефектами, возникающими при разупорядочении структуры вещества. Впервые такая кластерная модель была предложена в [54] для интерпретации FSDP в тонких пленках α - As_2S_3 , приготовленных термическим испарением. Расчет кривой интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в такой модели дает хорошее согласие с экспериментальными данными по FSDP.

Существуют и другие точки зрения на природу кластеров в этих материалах. Например, Эллиотт считает [42], что кластерами могут быть области структуры, отделенные друг от друга пустотами (порами) или областями с пониженной атомной плотностью. В этом случае наличие FSDP может быть обусловлено различием средней электронной плотности между упакованными кластерами и пустотами. В [43] FSDP As_2S_3 связывают с наличием корреляции между атомами As-As и с пирамидоподобными структурными единицами AsS_3 . В работе [55] подчеркивается, что большинство некристаллических материалов имеют низкую плотность упаковки, и поры являются неотъемлемой частью их структуры. Поэтому при рассмотрении природы среднего порядка необходимо учитывать эту особенность.

1.2.2 Структура ХСП по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии

Кроме рентгено-дифрактометрических методов для изучения природы ближнего порядка ХСП привлекают ИК-спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния света. Если рентгено-дифрактометрические методы позволяют определять параметры ближнего и среднего порядков, то эти методы позволяют получать сведения о структурных единицах ближнего порядка и о сопутствующих колебательных процессах, протекающих в области как ближнего, так и среднего порядков атомной структуры.

На рисунке 4 приведены ИК-спектры As_2Se_3 для стеклообразного, жидкого и кристаллического состояний [56], полученные при различных температурах. Было установлено, что основная структурная единица, характеризующая ближний порядок – AsSe_3 , сохраняется при разупорядочении структуры, однако наблюдаются слабые деформации цепей As-Se-As.

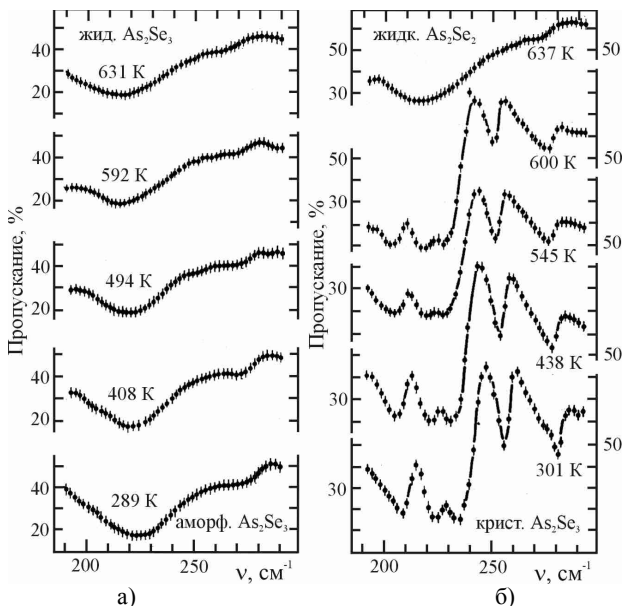


Рисунок 4 – ИК-спектры пропускания аморфного и жидкого As_2Se_3 (а), кристаллического и жидкого As_2Se_3 (б) при различных температурах [56]

Из анализа ИК-спектров установлено, что концентрация молекул AsSe_3 в системе As-Se убывает с увеличением концентрации мышьяка, и в таких молекулах начинают преобладать гомополярные связи As-As. В общем случае структура системы As-Se представляет собой «упорядоченную сетку» атомов, в которой преобладают гетерополярные связи [57]. Например, в As_2Se_3 концентрация гомополярных связей не превышает 1%, и их рассматривают как структурные дефекты в основной матрице материала.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) системы As-Se изучались в работах [58-60]. Они приведены на рисунке 5.

Из этого рисунка можно видеть, что спектр КРС стеклообразного As_2Se_3 содержит один основной пик при 227 см^{-1} . Этот пик авторы связывают со структурной единицей AsSe_3 . При увеличении концентрации мышьяка в ХСП системы As-Se происходит расщепление основного пика и появление новых слабых пиков как в длинноволновой, так и в коротковолновой области спектра, обусловленных увеличением связей As-As.

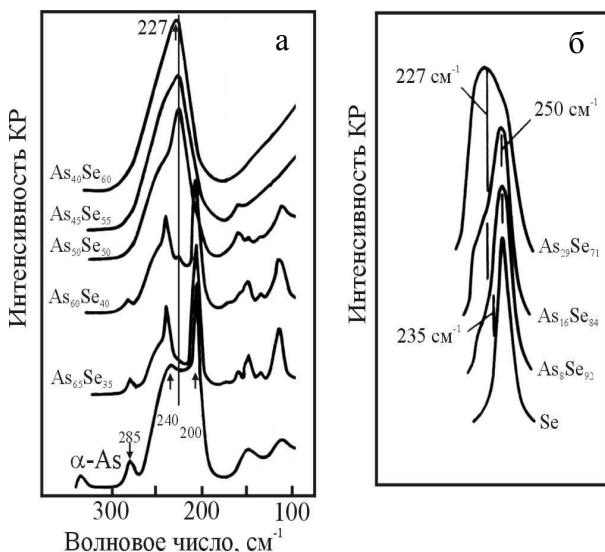


Рисунок 5 – Спектры комбинационного рассеяния для стекол системы As-Se составов, богатых мышьяком (а) и селеном (б)

На рисунке 6 приведены спектры комбинационного рассеяния света и ИК-отражения для двух составов ХСП системы мышьяк–сера, полученные в [57]. Природу основного пика авторы связывают с колебаниями структурной единицы AsS_3 . При увеличении концентрации мышьяка в этой системе обнаруживается слабое расщепление основного пика КРС и появление новых дополнительных пиков, связанных с увеличением связей As-As. В ХСП сложного состава $As_{40}S_{60-x}Se_x$ [61] в спектре КРС обнаружены два основных пика, обусловленных колебаниями пирамид AsS_3 и $AsSe_3$.

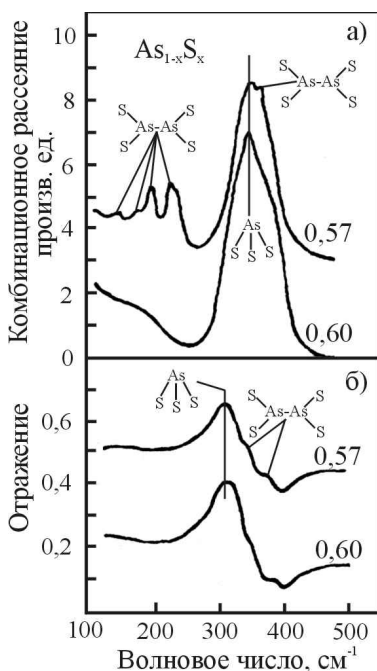


Рисунок 6 – Спектры комбинационного рассеяния (а) и ИК-отражения (б) для $a-As_{0,40}S_{0,60}$ и $a-As_{0,43}S_{0,57}$ [57]

Важно отметить, что детальные исследования структуры НП, проведенные в последнее время, позволили предложить новый подход к описанию их структуры с позиций наногетероморфизма – одновременного существования в матрице НП двух и

более структурных элементов наноразмерного масштаба, отличающихся ближним и средним порядком в расположении атомов и не имеющих дальнего порядка [62-64].

1.3. Особенности электронных свойств некристаллических полупроводников

Большинство халькогенидных стеклообразных полупроводников являются широкозонными материалами, т.е. материалами, у которых щель подвижности превосходит 1 эВ [1]. Это, например, α -As₂Se₃, α -As₂S₃, многокомпонентные системы, такие как CdGeAs₂ и др. В зависимости от состава проводимость ХСП изменяется в широких пределах – от 10⁻³ до 10⁻¹⁸ Ом⁻¹·см⁻¹. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе вблизи комнатной температуры описывается соотношением $\sigma = C \cdot \exp(-E_g/kT)$ [1]. Важной особенностью стеклообразных полупроводников является то, что удвоенное значение энергии активации проводимости при температурах, близких к комнатной, примерно равно оптической ширине запрещенной зоны. В ХСП уровень Ферми лежит несколько ниже середины запрещенной зоны, как полагают, из-за неодинакового размытия краев зоны проводимости и валентной зоны [1].

На температурной зависимости проводимости, построенной в координатах $\lg \sigma \sim 1/T$, у ХСП не наблюдаются изломы, характерные для кристаллических полупроводников и обусловленные наличием у последних собственной и примесной проводимости [1, 5].

В противоположность кристаллическим полупроводникам, у которых существенное изменение проводимости происходит при добавлении примеси ~10⁻⁶ ат.%, у ХСП какое-либо заметное изменение свойств наблюдается при содержании примеси не менее 0,1-1 ат.% [5]. Вообще говоря, вопрос о влиянии примесей на свойства ХСП довольно сложен и, как будет показано ниже, он не решается однозначно.

Термо-эдс у ХСП имеет положительный знак, причем ее значения соответствуют представлению о том, что уровень Ферми находится вблизи середины запрещенной зоны [1, 7]. Температурная зависимость термо-эдс такая же, как и в собственном полупроводнике, в котором подвижность дырок больше подвиж-

ности электронов. Измерения дрейфовой подвижности носителей заряда показывают, что во многих ХСП это действительно так. Дрейфовая подвижность дырок в ХСП не превышает $0,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а подвижность электронов столь мала, что практически не может быть измерена [1, 8].

Известно [1-8, 65-86], что энергетический спектр некристаллических полупроводников и, в частности, ХСП характеризуется большой плотностью локализованных состояний (ловушек), природа которых обсуждается в работах [87-89]. Прямое доказательство их существования в стеклообразных полупроводниках получено из измерений времени переноса неравновесных носителей заряда, из изучения токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), термостимулированных эффектов и ряда фотоэлектрических характеристик [90]. В [91] показано, что дрейфовая подвижность носителей заряда в ХСП ограничивается их захватом на дискретные ловушки, концентрация которых для дырок, по разным оценкам, составляет $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а глубина залегания – $0,17 \text{ эВ}$ от края валентной зоны. Оценка концентрации локализованных состояний вблизи уровня Ферми в ХСП из измерений ТОПЗ дает значение $10^{16} \text{ см}^{-3}\cdot\text{эВ}^{-1}$ [85], из частотной зависимости проводимости – $10^{18} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}\cdot\text{эВ}^{-1}$ [8]. Согласно [92], высокая плотность локализованных состояний вблизи середины запрещенной зоны закрепляет уровень Ферми в достаточно широком температурном интервале.

Эдс Холла в ХСП очень мала, но если ее удастся измерить, то ее знак оказывается отрицательным даже в том случае, когда из измерений термо-эдс следует, что проводимость ХСП обусловлена дырками [1].

Многие ХСП являются хорошими фотопроводниками, но фотопроводимость у них характеризуется менее резкой спектральной зависимостью, чем у кристаллических полупроводников.

Коэффициент поглощения ХСП вблизи края оптического поглощения экспоненциально растет с увеличением энергии фотонов вплоть до величины $\sim 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$. Особенностью процессов поглощения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках является отсутствие правил отбора, которые действуют в кристаллических полупроводниках, и в частности, закона сохранения квазиимпульса [1, 8].

ХСП имеют нулевой магнитный момент в основном состоянии и, следовательно, диамагнитны [1]. Исследованиями ЭПР и магнитной восприимчивости в большинстве ХСП неспаренные спины не были обнаружены при чувствительности измерений $\sim 10^{15}$ и $3 \cdot 10^{16}$ см⁻³, соответственно [93].

Таким образом, можно видеть, что ХСП обладают многими свойствами, характерными и для кристаллических полупроводниковых материалов. Однако, наряду с этим, они имеют и специфические, т.е. присущие только им свойства. Например, только в ХСП происходят фотоиндуцированные изменения оптических, электрических и фотоэлектрических свойств [9, 94-97], не связанные с кристаллизацией. Эти изменения, в основном, связывают с фотоструктурными превращениями.

Фотоиндуцированная диффузия определенных металлов (Ag, Cu) (фотолегирование) также является характерным только для ХСП явлением, вызванным фотовозбуждением [5].

В сильных электрических полях ($\geq 10^4$ В/см) проводимость ХСП может обратимо и быстро (за время 10^{-4} – 10^{-9} с) измениться на несколько порядков величины, причем высокоомное и низкоомное состояния могут сохраняться сколь угодно долго. Это явление, обнаруженное Лебедевым [98] и Овшинским [99, 100], названо эффектом переключения и памяти. В настоящее время на основе ХСП начат промышленный выпуск перезаписывающихся запоминающих устройств на флеш-памяти, превосходящих по своим параметрам (времени переключения и объему памяти) имеющиеся аналоги.

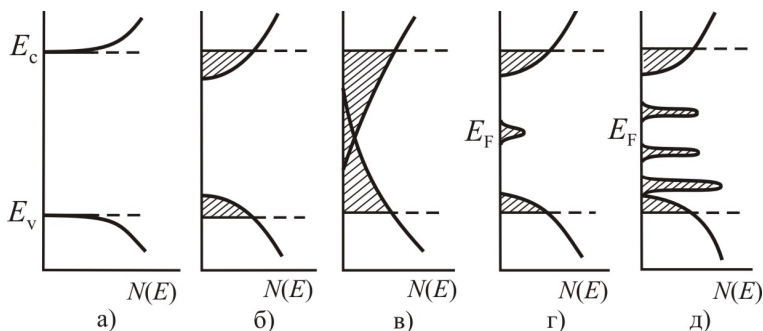
Согласно представлениям теории неупорядоченных структур, эти и другие специфические свойства ХСП обусловлены присутствием в них необычных структурных дефектов. Возможность образования таких структурных дефектов связана с отсутствием у ХСП жесткой кристаллической структуры, препятствующей локальной перестройке атомов [5].

1.4. Энергетический спектр электронов и влияние примесей на свойства некристаллических полупроводников

Известно, что в совершенной кристаллической решетке энергетический спектр электронов имеет зонную структуру, сос-

тоит из ряда непрерывных разрешенных зон, разделенных запрещенными зонами (рисунок 7, а).

Результаты многих экспериментальных исследований показывают, что электрические и оптические свойства НП и их кристаллических аналогов большей частью сходны [105-107], из чего следует, что поведение электронов в неупорядоченных структурах не отличается существенно от их поведения в кристаллах.



а – кристаллический полупроводник; б – аморфный полупроводник;
 в – модель Коуэна-Фрицше-Овшинского [86];
 г – модель Дэвиса и Мотта [92]; д – модель Маршалла и Оуэна [2]

Рисунок 7 – Модели энергетического спектра электронов

Основываясь на подобных фактах, Иоффе и Регель [108] предположили, что зонная структура энергетического спектра электронов в системе атомов обусловлена ближним, а не дальним порядком. Это означает, что переход от кристаллического состояния к некристаллическому, где сохраняется лишь ближний порядок, не должен сопровождаться существенным изменением зонной структуры энергетического спектра электронов.

Теоретически было показано [109, 110], что при малом нарушении ближнего порядка и исчезновении дальнего порядка в структуре энергетический спектр электронов сохраняет зонный характер, однако происходит некоторая деформация зонной структуры спектра.

Отсутствие дальнего порядка в аморфных твердых телах приводит к размытию краев зон и появлению «хвостов» плотности состояний (рисунок 7, б). Исходя из Андерсоновского

принципа локализации электронов [111], Мотт постулировал, что состояния в хвостах зон локализованы, т.е. являются ловушками [1, 112]. Эти локализованные состояния непрерывно распределены по энергиям в области, простирающейся от дна зон до энергии краев зон E_v и E_c [112], называемой порогом подвижности [113], где состояния становятся делокализованными. Поскольку подвижность локализованных носителей много меньше, чем у делокализованных, при критических энергиях подвижность носителей заряда будет резко изменяться от пренебрежимо малых значений до конечных. Поэтому некристаллический полупроводник может характеризоваться «щелью подвижности», которая определяется как разность ($E_c - E_v$).

На возможность существования в некристаллических полупроводниках «хвостов» локализованных электронных состояний ниже зоны проводимости указывали многие авторы [114, 115]. Обобщая теорию Мотта, Коуэн, Фрицше и Овшинский предположили [86], что в некоторых НП плотность электронных состояний имеет вид, приведенный на рисунке 7 (в). По этой модели, названной по имени ее создателей моделью КФО, хвосты плотности состояний от обеих зон НП полностью простираются через щель подвижности и перекрываются в ее центре, что приводит к закреплению уровня Ферми. Эта модель на протяжении нескольких лет считалась основной для некристаллических полупроводников, хотя ее авторы отмечали, что она будет справедлива, главным образом, для многокомпонентных халькогенидных стекол, в которых имеют место как структурная, так и композиционная неупорядоченность. Оба этих фактора могут привести к расширению и углублению хвостов состояний от обеих зон вплоть до их перекрытия [116]. Согласно [117], подобное перекрытие «хвостов» зон может иметь место лишь для жидких полупроводников при высоких температурах.

Дэвис и Мотт [92] предложили другую модель, изображенную на рисунке 7 (г). Здесь предполагается, что вблизи центра запрещенной зоны существует узкая, меньше 0,1 эВ, зона локализованных состояний, плотность состояний в которой настолько велика, что уровень Ферми оказывается привязанным к этой зоне в широком температурном интервале. Эта модель луч-

ше объясняет высокую прозрачность стекол при энергиях фотонов, лежащих ниже полосы фундаментального поглощения.

Многочисленные исследования таких процессов, как эффект поля, прыжковая проводимость и фотопроводимость, позволили выявить большое число экспериментальных доказательств того, что перенос носителей заряда в НП определяется не локализованными состояниями, находящимися на уровне Ферми или вблизи его, а мелкими центрами захвата, лежащими, например, в As_2Te_3 и стекле состава $SiTeAsGe$ на 0,13 эВ [118-119] или 0,22 эВ [120] ниже уровня Ферми. Для объяснения эффекта поля в стеклах Маршалл и Оуэн [2, 118] предложили модель, приведенную на рисунке 7 (д). В этой модели плотность состояний на уровне Ферми равна нулю, но вблизи его имеются дискретные уровни, которые определяют положение уровня Ферми. Авторы [118] не пытались описывать происхождение локализованных состояний в зоне, контролирующей электрические свойства НП, но, на основе экспериментальных данных, подразумевают их существование и определенную плотность.

Одной из основных проблем физики некристаллических полупроводников, как отмечалось в [121], является выяснение корреляции между их структурой и свойствами и, тем самым, возможности управления этими свойствами. Вопрос о влиянии примесей на формирование энергетического спектра электронов НП и на характер равновесного распределения электронов по спектру тесно примыкает к этой проблеме.

Отличительной особенностью НП считается слабое влияние примесей, введенных в процессе синтеза или методом термодиффузии, на их электрические свойства. Например, в [122] было показано, что примеси, активные в кристаллическом $As_2Se_3 \cdot 2As_2Te_3$, не активны в стекле того же состава, и на температурной зависимости проводимости стекла нет излома, характерного для примесной проводимости. Теоретическое обоснование этого факта было дано в работах [113, 114]. Согласно предположению Губанова [114], отсутствие примесной проводимости в некристаллических полупроводниках обусловлено существованием в их запрещенной зоне высокой концентрации флуктуационных локальных уровней, которые захватывают электроны и дырки и нейтрализуют доноры и акцепторы, созданные примесью. По Мотту [113], вследствие того, что

структура НП обладает большим числом степеней свободы, при добавлении примесей конфигурация атомов основного вещества изменяется вокруг атома примеси таким образом, что насыщаются все его валентные связи, в результате чего становится невозможным образование доноров или акцепторов. Позже предположение Мотта было экспериментально подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии для случая примесных атомов Sn [123, 124], Au [125], Pt [126, 127], Fe [127] в стеклообразном селениде мышьяка.

К заметному возрастанию проводимости НП, легированных в процессе синтеза, приводят, главным образом, примеси таких металлов, как Ag и Cu [128-132], причем указанное изменение проводимости стекол происходит при концентрации введенной примеси ~0,1 ат.%. При легировании НП примесью такой концентрации возможно появление в стекле новой фазы типа твердого раствора [133] или ионной проводимости, как это, например, имеет место в As_2Se_3 , легированном серебром [131].

Пленочные образцы НП оказались более чувствительными к примесям, введенным в них при низких температурах, например, методом электродиффузии [134-135], фотодиффузии [136] или совместного распыления НП и легирующей примеси на холодную подложку [137-139]. Так, при введении 0,01-0,02 ат.% Ag в стеклообразный As_2Se_3 методом электродиффузии его проводимость возрастает на несколько порядков [136].

Механизм влияния примесей на свойства пленок НП остается недостаточно изученным. Однако, предполагается, что введенные таким способом примеси компенсируют собственные дефекты в структуре стекла [89], обуславливая тем самым изменение проводимости пленок НП. Приведенные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что в ряде отдельных случаев, введенные в ХСП примеси могут изменять их электрические свойства, а также трансформировать спектр локализованных состояний. В большинстве же случаев введение примесей в ХСП при синтезе или методом термодиффузии не приводит к сколько-нибудь существенному изменению проводимости и энергии ее активации.

Энергетический спектр электронов аморфного гидрогенизированного углерода a-C:H, также как и у ХСП, характеризуется

большой плотностью локализованных состояний, связанных с высокой плотностью собственных дефектов структуры, что существенно ограничивает возможность его легирования.

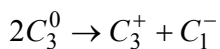
Из изложенного следует, что модельные представления об энергетическом спектре электронов в НП постоянно развиваются. Влияние примесей на свойства некристаллических полупроводников в значительной мере зависит от способа их внедрения.

1.5. Современные представления о структурных дефектах в халькогенидных стеклообразных полупроводниках

Впервые представление о структурных дефектах в неупорядоченных конденсированных средах было выдвинуто Андерсоном [140]. Дальнейшее развитие оно получило в работах Мотта и Стрита [87], Кастнера, Адлера и Фрицше [89, 141].

Мотт и Стрит [87] построили свои представления о структурных дефектах в ХСП на разрыве химических связей при разупорядочении атомов. Эти разрывы, по их мнению, приводят к образованию структурных дефектов типа D^0 , D^+ , D^- . Благодаря отрицательной корреляционной энергии U^- энергетически выгодным оказывается образование заряженных дефектов D^- и D^+ . Нейтральные дефекты типа D^0 возникают при возбуждении и в последующем распадаются на D^+ и D^- дефекты по схеме $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$. Такая реакция является экзотермической.

Представления о структурных дефектах были развиты в работах Кастнера, Адлера и Фрицше (КАФ) на примере аморфного селена a-Se [89]. Используя наличие неподеленных пар электронов (LP -электронов) у атомов халькогена, авторы предположили существование пар с переменной валентностью (VAP – valence alternation pair) $C_n^+ + C_n^-$. Ими введены обозначения структурных дефектов C_n^+ , C_n^- , C_n^0 , где C означает заглавную букву атома халькогена (chalcogen). Верхние индексы обозначают зарядовое состояние дефекта, нижние – число связей. В модели VAP C_3^0 является нейтральным дефектом, представляющим собой атом Se (S) с тремя ближайшими соседями. Этот дефект распадается на C_3^+ и C_1^- по следующей схеме (рисунок 8)



Показано, что данная реакция идет с выделением энергии [89]. Таким образом, собственные дефекты структуры в аморфных Se и S являются заряженными центрами с тремя C_3^+ и одной C_1^- валентными связями.

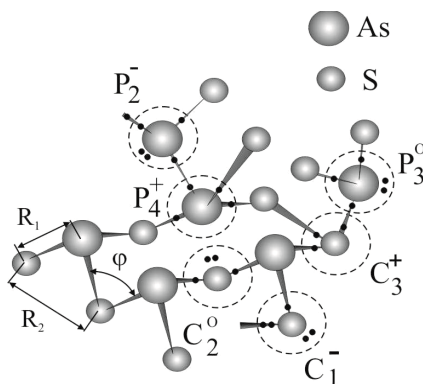
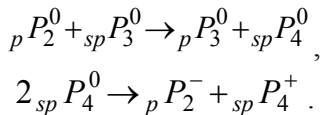


Рисунок 8 – Структурное разупорядочение в стеклообразном As_3S_3

Структурные дефекты, связанные с атомами мышьяка [2], были обозначены как $_{sp}P_4^+$, $_pP_2^-$, где P – пниктид (рисунок 10). Основными структурными дефектами в аморфном мышьяке являются нейтральные центры $_pP_2^{0-}$ и $_{sp}P_3^0$. Согласно [2], реакция взаимодействия этих двух центров может привести к образованию других дополнительных центров по схеме



Представления о структурных дефектах позволили объяснить многие специфические свойства НП, такие как закрепление уровня Ферми, фотоструктурные превращения [142, 143], эффект переключения [5], фотоиндуцированный ЭПР [144], наличие оптической запрещенной зоны и др.

Заметим, что первоначально процессы переноса носителей заряда, фотолюминесценция и фотоиндуцированный ЭПР в рамках рассматриваемых моделей связывались лишь с изолированными друг от друга заряженными дефектными центрами. Однако, Хадженсом и Кастнером [145] было предположено, что фотолюминесценция связана с нейтральными дефектами, плотность которых не чувствительна к примесям с концентрацией вплоть до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [146, 147].

Модели заряженных разорванных связей и пар с переменной валентностью объясняют описанные в [148] различия в свойствах стекол, полученных охлаждением расплава, и пленок, полученных осаждением в вакууме [149, 150]. Они довольно успешно использованы авторами [147, 151, 152] для выяснения характера влияния различных примесей на свойства НП. Согласно [151, 152], заряженные примеси компенсируются дефектными центрами с зарядом противоположного знака, что не приводит к смещению уровня Ферми. Полагают [149], что чувствительность НП к примесям можно увеличить, уменьшая плотность собственных локализованных состояний в запрещенной зоне. Этого можно достичь путем компенсации несвязанных электронов введением элементов II или III группы, или атомов с большой электроотрицательностью (кислорода, фтора).

Модели Мотта, Дэвиса и Стритта (МДС) и КАФ представляются вполне реальными для НП, но они не являются единственными. Например, Попов и Дембовский [153, 154] полагают, что при внешних воздействиях (свет, поле) в НП могут появиться нейтральные диамагнитные дефекты в виде квазимолекул с трехцентровой четырехэлектронной орбитально-дефицитной связью. Авторами [155] предложен механизм возникновения локализованных состояний в запрещенной зоне НП, основанный на взаимодействии электрона или дырки с локальной связью, или на структурной перестройке из первоначально стабильного состояния в конечное метастабильное состояние лишь с несколько более высокой энергией. Не будем останавливаться подробно на этих моделях, а отметим

следующее: модели структурных дефектов могут модифицироваться и развиваться, но основным достижением теории некристаллических полупроводников на сегодняшний день является положение о том, что, как и у кристаллических полупроводников, электронные свойства НП определяются дефектами их структуры. Следовательно, изменяя природу и концентрацию этих дефектов, можно направленно изменять электронные свойства некристаллических полупроводников.

1.6. Электрические и оптические свойства некристаллических полупроводников

В рамках существующих моделей перенос носителей заряда в НП осуществляется по делокализованным (распространенным) состояниям, и проводимость некристаллических полупроводников описывается выражением [1, 113]

$$\sigma = C_0 \exp\left(-\frac{(E_C - E_F)}{kT}\right). \quad (1.1)$$

В области локализованных состояний перенос носителей заряда осуществляется путем термически активированных прыжков и описывается зависимостью

$$\sigma = C_1 \exp\left(-\frac{(E_A - E_F + \Delta W_1)}{kT}\right), \quad (1.2)$$

где ΔW_1 – энергия активации перескоков, E_A – энергия края хвоста плотности локализованных состояний (в соответствии с моделью Мотта [1]).

Кроме того, прыжковый перенос носителей заряда может осуществляться по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. В этом случае проводимость описывается соотношением

$$\sigma = C_2 \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где ΔW_2 – энергия активации. В формулах (1.1) – (1.3) C_0 , C_1 и C_2 – проводимость при $T \rightarrow \infty$.

При низких температурах проводимость некристаллических полупроводников описывается законом Мотта [1]

$$\ln \sigma = A - B^{-1/4}, \quad (1.4)$$

где A, B – постоянные величины.

На рисунке 9 приведена температурная зависимость проводимости НП с учетом перечисленных механизмов переноса носителей заряда.

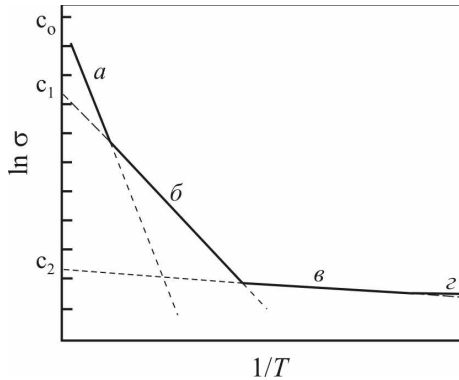


Рисунок 9 – Температурная зависимость проводимости НП, согласно [1]

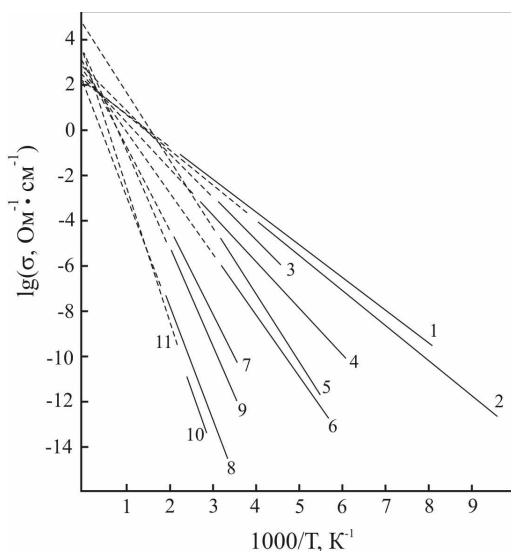
Особый интерес представляет предэкспоненциальный множитель C , т.е. проводимость при $T \rightarrow \infty$ в обобщенном для проводимости выражении (1.5)

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right). \quad (1.5)$$

Согласно Мотту [1, 113], при значениях $C \sim 10^2-10^4$ (Ом·см)⁻¹ проводимость осуществляется по делокализованным состояниям. При малых значениях $C \sim 10$ (Ом·см)⁻¹ реализуется прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям в «хвостах» разрешенных зон, а при $C \sim 0,1-1$ (Ом·см)⁻¹ проводимость должна осуществляться путем прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При

низких температурах может наблюдаться прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми (закон Мотта).

На рисунке 10 приведена температурная зависимость проводимости для разных некристаллических полупроводников [1]. Из рисунка видно, что в высокотемпературной области при $1/T \rightarrow 0$ значения C в интервале от 10^2 до 10^4 (Ом·см)⁻¹ сходятся, т.е., согласно Мотту [113], проводимость в этой области температур осуществляется переносом носителей заряда по делокализованным состояниям.



1 – GeTe, 2 – Tl₂As₂SeTe, 3 – As₂Te₃, 4 – As₁₀Se₃Te₁₂, 5 – CdGeAs₂,
6 – Tl₂As₂Se₃, 7 – As₆Sb₄Se₁₅, 8 – As₂Se₃, 9 – Ge₂Se₃, 10 – As₂S₃, 11 – Se

Рисунок 10 – Температурная зависимость проводимости ХСП [1]

Величина предэкспоненциального множителя C для As₂S₃ составляет ~ 10 (Ом·см)⁻¹, что указывает на прыжковый механизм переноса носителей заряда по локализованным состояниям в «хвостах» зон. Энергия активации проводимости E_{σ} для большинства некристаллических полупроводников лежит в интерва-

ле от 0,3 эВ до 1,2 эВ и составляет примерно половину оптической ширины запрещенной зоны.

При изучении термо-эдс было установлено, что подавляющее большинство некристаллических полупроводников имеют дырочный тип проводимости [1,4].

Эксперименты по поглощению света указывают на наличие в некристаллических полупроводниках энергетической щели, ширина которой близка к ширине запрещенной зоны в кристаллических материалах аналогичных составов [1, 2, 5], т.е. стандартное в физике кристаллических полупроводников представление о междузонных переходах и о запрещенной энергетической зоне для некристаллических полупроводников в известной мере остается в силе.

На рисунке 11 представлена типичная для НП спектральная зависимость коэффициента поглощения α в области края оптического поглощения [2].

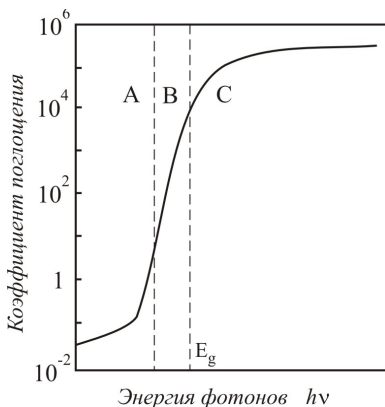


Рисунок 11 – Типичная спектральная зависимость коэффициента поглощения аморфных полупроводников [2]

Край оптического поглощения в НП состоит из области междузонных переходов (C), экспоненциального участка (B, край Урбаха) и области (A), связанной с поглощением на различных структурных неоднородностях.

В области больших значений коэффициента поглощения $\alpha \geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ (область С) в НП спектральная зависимость коэффициента поглощения описывается степенной зависимостью вида

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n, \quad (1.6)$$

где E_g – оптическая ширина запрещенной зоны; $h\nu$ – энергия фотона; $n = 1, 2, 3$; B – коэффициент, значения которого при $n = 2$ лежат в пределах $(10^5 - 10^6) \text{ см}^{-1/2} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$.

Для ХСП бинарных систем As–Se, As–S, As–Te и a-C:H наиболее типично значение $n = 2$ (закон Тауца).

Оценка величины оптической ширины запрещенной зоны из зависимости (1.6) для $n = 2$ хорошо коррелирует с результатами измерений фотопроводимости.

В отличие от классического края Урбаха, в НП крутизна экспоненциального участка поглощения (B) слабо зависит от температуры, и спектр оптического поглощения в этой области описывается эмпирической зависимостью

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\gamma(h\nu - E_g)}{kT}\right), \quad (1.7)$$

где γ – величина, обратная характерной энергии спада плотности локализованных состояний.

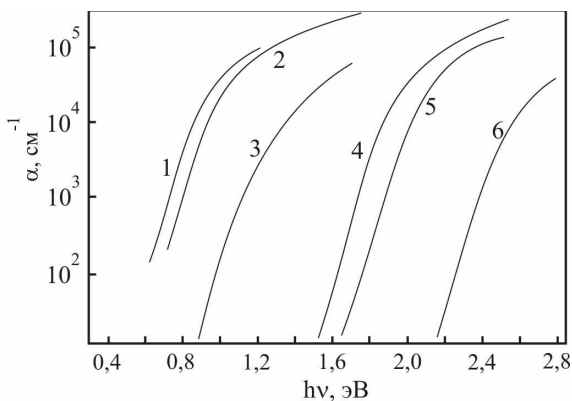
Общепризнанного объяснения подобной зависимости спектров оптического поглощения в НП, также как и в кристаллических полупроводниках, к настоящему времени не существует. Предполагается, что экспоненциальный край поглощения обусловлен электронными переходами между локализованными состояниями в хвостах зон, причем плотность состояний экспоненциально уменьшается с энергией [1, 2]. Вместе с тем величина γ в большом числе разнообразных материалов имеет близкие значения. Из этого следует одинаковый характер распределения плотности состояний в них, что представляется маловероятным. Поэтому вышеприведенное объяснение Урбаховского края поглощения в НП ставится под сомнение. Наиболее вероятным объяснением зависимости (1.7), видимо, является гипотеза Доу и Редфилда [5], в которой предполагается наличие в НП силь-

ных внутренних полей и уширение экситонной линии внутренними полями.

В качестве реального примера на рисунке 12 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения в области края оптического поглощения для ряда некристаллических полупроводников [1].

Отметим, что интерес к исследованию оптических свойств ХСП, в первую очередь, обусловлен их высокой прозрачностью в ИК-области спектра и перспективностью использования в ИК-оптическом приборостроении и в ИК-волоконной оптике [155-157].

При облучении ХСП светом из области фундаментального поглощения наблюдаются фотостимулированные изменения их оптических свойств (коэффициента поглощения, отражения и показателя преломления), связанных с перестройкой структуры ХСП, что является одним из оригинальных свойств этих материалов. Отжиг образцов при температуре, близкой к температуре размягчения, как правило, приводит к восстановлению первоначальных оптических свойств (рисунок 13). Тем самым в цикле облучение-отжиг фотостимулированные изменения оптических свойств носят реверсивный характер [5, 6, 9].

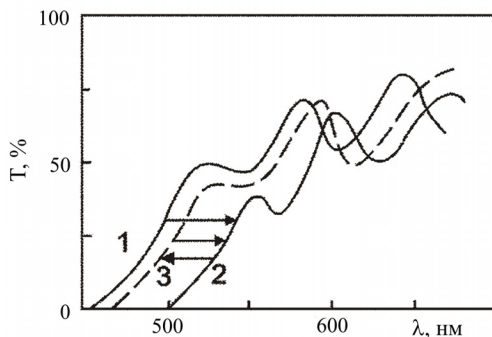


1 – Te; 2 – As_2Te_3 ; 3 – $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$; 4 – As_2Se_3 ; 5 – Se; 6 – As_2S_3

Рисунок 12 – Край оптического поглощения ХСП при комнатной температуре [1]

Для анализа процесса фотоструктурных превращений была предложена конфигурационная модель двух устойчивых структур-

ных состояний молекулярных групп ХСП, согласно которой молекулярные группы (некий аналог элементарной ячейки в кристалле) могут находиться в двух структурных состояниях, различающихся по энергии: основном и метастабильном. Соотношение молекулярных групп в этих состояниях определяет (как в твердом растворе) структуру ХСП и его свойства. Это соотношение изменяется вследствие оптических и термических переходов.



1 – свежеприготовленная пленка, 2 – после облучения светом,
3 – после отжига

Рисунок 13 – Спектральные характеристики пропускания света аморфной пленки As_2S_3

Для выяснения микроскопической природы фотоструктурных превращений были проведены исследования пленок ХСП методами EXAFS, фотоэлектронной и ИК-спектроскопии [158].

Установлено, что в цикле облучение-отжиг основные изменения происходят в подрешетке халькогена: имеет место обратимое уменьшение валентного угла атомов селена без изменения длин связей, появляются неэквивалентные атомы Se, участвующие в образовании межцепочечных (межслоевых) связей, и происходит обратимая перестройка валентной зоны. При этом обратимого изменения величины химического сдвига, связанного с перезарядкой центров, не обнаружено. Структурная перестройка при фотоструктурных превращениях приводит также к изменениям в спектре локализованных электронных состояний, контролирующих перенос дырок.

Реверсивность и высокая степень пространственной локализации фотоструктурных превращений оказались весьма интересными как для физики неупорядоченных твердых тел, так и для ряда областей техники – оптической и термопластической записи информации, голографии, бессеребряной фотографии и др. [4, 7, 9].

В последнее время, в связи с прогрессом микроэлектроники и развитием нанотехнологий, возросла актуальность вопроса о фоторезистах, обеспечивающих сверхвысокое разрешение и возможность формирования элементов нанометрового масштаба. В работе [159] было показано, что на основе аморфной пленки ХСП состава As_2S_3 толщиной 150 нм, полученной термическим испарением в вакууме и экспонированной He-Cd лазером с длиной волны 442 нм, можно создать маску для нанолитографии с шириной линии 10 нм и шероховатостью ее края около 3 нм.

1.7. Фотоэлектрические свойства некристаллических полупроводников

Наличие фотопроводимости, т.е. генерации электронов и дырок под действием поглощаемых фотонов, послужило для Б.Т. Коломийца и Н.А. Горюновой указанием на полупроводниковую природу халькогенидных стекол [160].

Как показано в [5, 161, 162], стационарная фотопроводимость определяется соотношением

$$\sigma_{\phi} = e\alpha\beta(\mu_e\tau_e + \mu_p\tau_p)I,$$

или, в случае появления в фотопроводнике носителей одного знака, соотношением

$$\sigma_{\phi} = e\alpha\beta\mu I,$$

где α – коэффициент поглощения; β – квантовый выход фотоионизации; μ_e и μ_p – подвижности электронов и дырок, соответственно; I – число падающих квантов в единицу времени.

Следовательно, в общем случае стационарная фотопроводимость является функцией длины волны падающего света, интенсивности светового потока, температуры и напряжения, приложенного к фотопроводниковому слою.

В отличие от кристаллических полупроводников, которые имеют максимум фотопроводимости при энергии фотона, соответствующей началу межзонных электронных переходов, в ХСП фотоответ начинает расти примерно при той же энергии фотона, при которой расположен край оптического поглощения. В большинстве случаев спектральная зависимость фотопроводимости в ХСП характеризуется отчетливым максимумом и спадающими длинно- и коротковолновыми ветвями [1, 5]. Уменьшение фототока со стороны больших длин волн обусловлено уменьшением вероятности фотоионизации, со стороны коротких длин волн – увеличением поверхностной рекомбинации неравновесных носителей, генерируемых сильнопоглощаемым светом [5]. При исследовании спектральной зависимости фотопроводимости в режиме продольной фотопроводимости (образцы «сэндвич»-структуры) обнаружена асимметрия спектральной характеристики фотопроводимости в зависимости от полярности приложенного напряжения на освещаемом электроде. В частности, для As_2Se_3 [5] в области длин волн от 0,5 до 0,65 мкм характерно существенное фотовыпрямление ($I_{\phi+} \gg I_{\phi-}$); а в длинноволновой области спектра кривые спектрального распределения фототока для двух полярностей напряжения практически совпадают.

В предположении, что длина дрейфа основных неравновесных носителей заряда сравнима с толщиной образца и в предположении о блокирующем характере контактов, зависимость вида спектральной характеристики фотопроводимости от полярности освещаемого электрода связывается с монополярным характером фотопроводимости ХСП состава As_2Se_3 .

Аналогичный вид спектральной зависимости фототока был обнаружен в ХСП тройного состава $As_4Se_3S_3$ [163].

Многочисленные исследования зависимости фототока от интенсивности света (люкс–амперные характеристики (ЛАХ)) [1, 5], проведенные в широком интервале интенсивностей и температур при освещении как белым, так и монохроматическим светом, показали, что они хорошо описываются зависимостью вида

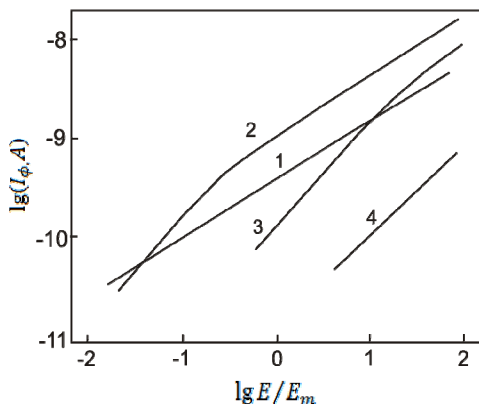
$$I_{\phi} \sim A^n,$$

где A – освещенность.

При малых уровнях возбуждения фототок линейно возрастает с ростом интенсивности света ($n \sim 1$), а при высоких уровнях возбуждения наблюдается сублинейный участок с показателем степени $0,5 \leq n < 1$.

При повышении температуры линейный участок люкс-амперной характеристики расширяется, а сублинейный участок сдвигается в область больших интенсивностей. При высоких температурах практически наблюдается лишь участок с $n = 1$ (рисунок 14).

Наличие на люкс-амперных характеристиках участков с $n = 1$ свидетельствует о мономолекулярном характере рекомбинации неравновесных носителей заряда. Сублинейный характер ЛАХ с $0,5 < n < 1$ в рамках модели Роуза [164] объясняется наличием экспоненциального распределения плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми при мономолекулярном характере рекомбинации.



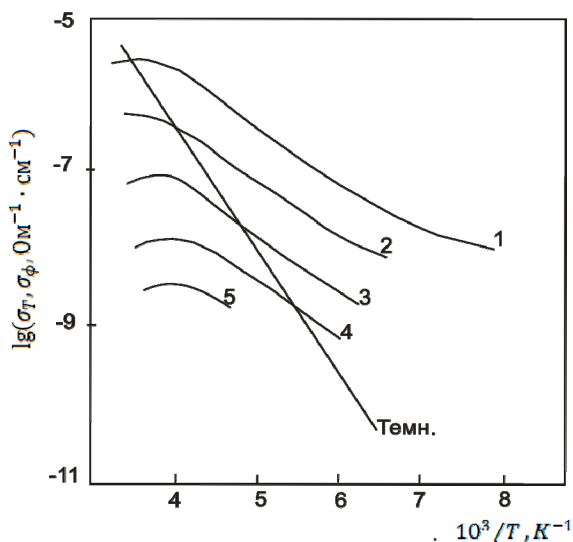
1 – 20 °C, 2 – 56 °C, 3 – 97 °C, 4 – 123 °C

Рисунок 14 – Люкс-амперные характеристики аморфных слоев As_2Se_3

Следует отметить, что, как и в случае спектральной зависимости фотопроводимости, форма ЛАХ мышьякосодержащих ХСП в режиме продольной фотопроводимости зависит от полярности приложенного напряжения на освещаемом электроде. То есть форма ЛАХ свидетельствует о монополярном типе фотопроводимости в этих ХСП.

В кристаллических полупроводниках, как известно [162], при увеличении температуры фотопроводимость обычно уменьшается.

В отличие от кристаллических полупроводников температурная зависимость фотопроводимости ХСП обладает рядом характерных особенностей: наличие максимума фотопроводимости и участков экспоненциальной зависимости роста фотопроводимости с температурой. Эти особенности впервые были обнаружены в аморфных пленках As_2Se_3 [1], затем было показано, что такой характер зависимости фотопроводимости от температуры является типичным для большинства ХСП (рисунок 15).



1 – $2 \cdot 10^{21}$, 2 – $2 \cdot 10^{20}$, 3 – $2 \cdot 10^{19}$, 4 – $2 \cdot 10^{18}$, 5 – $2 \cdot 10^{17}$ квант/см²

Рисунок 15 – Температурная зависимость темновой проводимости и фотопроводимости пленок $Ge_{32}Se_{78}$ при различной интенсивности возбуждающего света

В области сравнительно низких температур, где фотопроводимость существенно больше темновой проводимости ($\sigma_\phi \gg \sigma_T$), наблюдается экспоненциальное нарастание фотопроводимости при увеличении температуры. В этой области температур

энергия активации фотопроводимости у разных материалов имеет значения от 0,2 до 0,6 эВ. При дальнейшем увеличении температуры σ_{ϕ} проходит через максимум в той области температур, где фототок становится соизмеримым с темновым током, а затем начинает уменьшаться. При расширении температурного интервала измерений в сторону более низких температур были обнаружены вторые отчетливые экспоненциальные участки с меньшими значениями энергии активации [5].

Согласно [5], экспоненциальное уменьшение фотопроводимости в области температур, где $\sigma_{\phi} \ll \sigma_T$, обусловлено увеличением скорости рекомбинации при больших значениях концентрации равновесных носителей заряда и с соответствующим уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда. Экспоненциальное увеличение фотопроводимости в области температур, где $\sigma_{\phi} \gg \sigma_T$, вызвано экспоненциальным увеличением дрейфовой подвижности неравновесных носителей заряда с увеличением температуры в предположении «эстафетного» механизма переноса носителей заряда. В пользу этого предположения говорят результаты работы [165], в которой на монокристаллических образцах ХСП системы As-Se-Te показано полное совпадение значений энергий активации фотопроводимости и дрейфовой подвижности носителей заряда в интервале температур от 240 до 360 K и независимыми измерениями подвижности и времени жизни носителей заряда. Отметим, что наличие экспоненциальных участков на температурной зависимости фотопроводимости у ХСП свидетельствует о том, что в запрещенной зоне этих некристаллических полупроводников центры рекомбинации расположены на относительно дискретных уровнях локализованных состояний.

1.8. Перенос неравновесных носителей заряда в некристаллических полупроводниках

Исследованию природы спектра локализованных состояний в ХСП, проявляющих себя, прежде всего в неравновесных процессах, как центры захвата и рекомбинации носителей заряда, посвящено большое количество работ, обзор которых приведен в [1, 5].

Одним из информативных методов является исследование переноса неравновесных носителей заряда (исследование дрейфовой подвижности неравновесных носителей). Вследствие большой концентрации локализованных состояний ($10^{17} - 10^{19}$ см⁻³) в ХСП перенос неравновесных носителей заряда может осуществляться несколькими различными механизмами.

Так, в случае прыжкового механизма [2] перенос осуществляется путем туннелирования между соседними ловушками. Величина прыжковой подвижности определяется по формуле

$$\mu_{\text{пр}} = 1/6v_{\text{фон}}eR^2/kT\exp[-W(E)/kT],$$

где $v_{\text{фон}}$ – фононная частота, R – длина одного прыжка.

Для $v_{\text{фон}} = 10^{13}$ с⁻¹ и $W \approx kT$ эта формула дает значение подвижности при комнатной температуре порядка 10^{-2} см²/(В·с). Таким образом, как это и постулируется Моттом, при значении энергии, которая разделяет локализованные состояния от нелокализованных, происходит падение подвижности, по крайней мере, в 10^2 раз. Эта оценка получена из сравнения значения $\mu_{\text{пр}}$ с рассчитанной подвижностью по нелокализованным (делокализованным, распространенным) состояниям.

В модели многократного захвата [5] неравновесный носитель в локализованном состоянии сначала термически возбуждается до энергии выше края подвижности, а затем перемещается в другое локализованное состояние. Во время движения носителей процессы захвата и освобождения могут повторяться многократно. Если в запрещенной зоне некристаллического полупроводника имеются N_t ловушек с дискретным энергетическим уровнем залегания E_t от края разрешенной зоны, то при концентрации дрейфующих носителей n_0 и захваченных носителей n_t дрейфовая подвижность μ_d определяется соотношением

$$\mu_d = \mu_0 \frac{n_0}{n_0 + n_t}, \quad (1.8)$$

где μ_0 – подвижность носителей в разрешенной зоне.

Обычно для некристаллических полупроводников $n_t \gg n_0$, тогда выражение (1.8) имеет вид

$$\mu_d = \mu_0 \frac{n_o}{n_t}. \quad (1.9)$$

Значения n_t и n_o можно определить следующим образом:

$$n_o = N_c \exp[-(E_c - E_F)/kT], \quad (1.10)$$

$$n_t = N_t \exp[-(E_t - E_F)/kT], \quad (1.11)$$

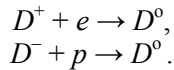
где N_c и N_t – эффективная плотность состояний в разрешенной зоне и плотность ловушек, соответственно.

В условиях термодинамически равновесного распределения свободных и захваченных на ловушки носителей выражение для μ_d с учетом (1.10) и (1.11) можно записать в виде

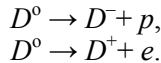
$$\mu_d = \mu_0 (N_c/N_t) \exp[-(E_c - E_t)/kT]. \quad (1.12)$$

Таким образом, из наклона зависимости $\lg(\mu_d)$ от $1/T$ можно определить величину $(E_c - E_t)$ и, следовательно, глубину залегания ловушек, а по пересечению этой зависимости с осью ординат определить концентрацию ловушек.

Авторами работ [118, 167] для объяснения зависимости подвижности от температуры используется комбинация вышеприведенных механизмов переноса: «прыжковая подвижность, контролируемая захватом». В моделях МДС [88] и КАФ [89, 141] дефекты D^+ и D^- могут действовать как дискретные ловушки для неравновесных электронов и дырок



Вместе с тем, захваченные носители заряда могут высвободиться в валентную зону или в зону проводимости, что приводит к росту проводимости. При этом фотопроводимость объясняется следующими процессами



В экспериментах по измерению дрейфовой подвижности носители заряда инжектируются в приповерхностный слой образца и дрейфуют в электрическом поле напряженностью E . Пакет носителей заряда проходит толщину образца d за время пролета t_{np} , которое связано с дрейфовой подвижностью μ_d следующим соотношением [166]

$$\mu_d = \frac{d}{t_{np} \cdot E}.$$

В идеальном случае, когда ловушки отсутствуют, все фотовозбужденные носители одновременно достигают противоположного электрода, и ток скачком падает до нуля.

В большинстве ХСП переходной ток носителей заряда представляет собой монотонное спадание тока во времени, что характерно для аномального дисперсионного переноса [167, 168]. В этом случае перенос носителей заряда наблюдается в условиях неустановившегося термодинамического равновесия. Впервые теоретическое рассмотрение дисперсионного переноса было проведено Монтроллом и Шером [1]. Теория Шера и Монтролла формулируется в модели прыжкового переноса носителей заряда по локализованным состояниям. Основная идея этой теории заключается в том, что распределение времени прыжков носителей настолько широко размыто (вследствие флюктуации длины прыжка), что имеет место аномально высокая дисперсия пакета носителей и, соответственно, дисперсия переходного тока. Поэтому переходной ток носителей заряда представляет собой плавное убывание тока со временем. Вероятность того, что носитель, попавший на некоторый узел в случайной сетке атомов, в момент времени $t = 0$ прыгнет на следующий узел, описывается функцией

$$\varphi(t) = t^{-(1+\alpha)},$$

где $0 < \alpha < 1$ – дисперсионный параметр. В этом случае форма нормированных переходных токов универсальна при изменении величины напряженности электрического поля и толщины об-

разцов. Переходной ток носителей заряда описывается следующей зависимостью

$$I(t) \approx \begin{cases} t^{-(1-\alpha_i)}, & t < t_{np} \\ t^{-(1+\alpha_f)}, & t > t_{np} \end{cases}, \quad (1.13)$$

где $0 < \alpha < 1$.

Высокая дисперсность дрейфующего пакета носителей заряда приводит к появлению аномальной зависимости времени пролета (t_{np}) и, соответственно, дрейфовой подвижности от напряженности электрического поля и толщины образца

$$t_{np} \approx (d/E)^{1/\alpha_r}, \quad (1.14)$$

$$\mu_d \approx (E/d)^{1/\alpha_r}. \quad (1.15)$$

Причем величина дисперсионного параметра в сильных полях не зависит от напряженности электрического поля, толщины образцов и температуры.

Вместе с тем в работах [168, 169] показано, что наличие широкого энергетического распределения локализованных состояний в рамках модели многократного захвата также приводит к высокой дисперсии дрейфующего пакета носителей и зависимости тока от времени и аппроксимируются уравнением (1.13). В случае гауссовского (равновесного) переноса пакет носителей заряда, описываемый функцией $\varphi(t) \sim e^{at}$, распространяется через образец с постоянной средней дрейфовой скоростью. Размер пакета носителей заряда в этом случае значительно меньше толщины образца. Наличие квазистационарного участка на зависимости $I(t)$ (участок «плато») при $t < t_{np}$ и участка резкого спада при $t > t_{np}$ свидетельствует о квазиравновесном переносе носителей заряда. Пакет носителей заряда, описываемый гауссовой статистикой, может быть сформирован в результате большого числа актов захвата и высвобождения носителей заряда на дискретные уровни ловушек, т.е. может быть описан в рамках модели многократного захвата [169]. В рамках этой модели было по-

лучено, что длительность участка спада тока Δt при $t > t_{\text{тр}}$ зависит от напряженности электрического поля $\Delta t \sim E^{-1/\alpha}$.

Наиболее полное описание квазиравновесного переноса проведено в ряде работ [166-169]. Аналитическое решение задачи квазиравновесного переноса для случая произвольного энергетического распределения ловушек $n(E)$ было получено в работе Руденко А.И. и Архипова В.И. [168]. В условиях гауссового переноса также можно получить информацию об энергетическом положении уровня, характеризующего равновесное распределение носителей заряда по локализованным состояниям, и о концентрации состояний, ограничивающих дрейфовую подвижность. В работах [170, 171] для описания особенностей переноса носителей заряда в некристаллических полупроводниках впервые была показана возможность использования применительно к ним модели многократного захвата.

Первым материалом из некристаллических полупроводников, в котором была измерена дрейфовая подвижность носителей заряда, был аморфный селен [5]. Дрейфовая подвижность дырок и электронов в аморфном Se составляет $\mu_p = (1,4 - 2,0) \cdot 10^{-1} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $\mu_n = (1,3 - 5,2) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, соответственно. Установлено, что с увеличением температуры дрейфовая подвижность дырок и электронов в этом материале увеличивается по экспоненциальному закону, и энергии активации подвижностей дырок и электронов составляют, соответственно, $\varepsilon_{\text{др}} = (0,14 - 0,28) \text{ эВ}$ и $\varepsilon_{\text{эл}} = (0,25 - 0,35) \text{ эВ}$. Измерения дрейфовой подвижности носителей заряда в ХСП системы As-Se показали, что с увеличением содержания мышьяка подвижности электронов и дырок уменьшаются, и наблюдается увеличение их энергии активации [166]. Например, добавление в Se до 10 ат.% мышьяка приводит к уменьшению дрейфовой подвижности электронов до величины $10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

В стехиометрическом составе As_2Se_3 наблюдается только дырочный перенос, т.к. подвижность электронов примерно на три порядка величины меньше подвижности дырок. При напряженности электрического поля $E \approx 10^5 \text{ В/см}$ и $T = 300 \text{ К}$ дрейфовая подвижность дырок составляет $\approx 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а энергия активации – $(0,5 - 0,6) \text{ эВ}$ [166].

Подробные исследования особенностей дисперсионного переноса были проведены на модельном представителе этого клас-

са материалов – As_2Se_3 Пфистером и Шером [172, 173]. Было показано, что форма импульсов переходного фототока при различных значениях напряженности электрического поля и толщины образцов имеет универсальный вид. Зависимости фототока от времени (уравнение 1.13) и зависимости времени пролета от величины напряженности электрического поля и толщины образцов (уравнение 1.14) аппроксимировались степенными функциями при неизменности дисперсионных параметров, т.е. $\alpha_i = \alpha_f = \alpha_T = 0,5$. Такие значения дисперсионных параметров свидетельствуют о дисперсионном переносе в As_2Se_3 . В отличие от этого в работе [169] было получено, что величина α_i (уравнение 1.13) близка к единице, что свидетельствует о равновесном гауссовском переносе. Кроме того, предложенная в работах [175, 176] новая методика экспериментального изучения характеристик дрейфующего пакета носителей заряда, позволила авторам работы [177] сделать вывод, что в As_2Se_3 при комнатной температуре осуществляется перенос дырок, близкий к равновесному (нормальному). Различия в экспериментальных данных, полученных в разных лабораториях, по-видимому, обусловлены технологией получения As_2Se_3 , поскольку в [178] показано, что зависимость α_i от температуры имеет различный характер в массивных образцах As_2Se_3 и тонких пленках ХСП этого состава.

Резюмируя вышеизложенное, отметим, что исследования переноса неравновесных носителей заряда в ХСП важны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и прикладной физики. Эти исследования дают информацию о спектре локализованных состояний и, что особенно важно, об их природе. При чем особая ценность заключается в том, что определение характеристик переноса проводятся в условиях, близких к условиям, при которых обычно используются фотоэлектрические свойства ХСП на практике.

1.9. О проблеме управления электронными свойствами халькогенидных стеклообразных полупроводников

Как отмечалось выше, основные электронные свойства и процессы в ХСП достаточно хорошо изучены. Вместе с тем проблема эффективного управления электронными свойствами ХСП и их пленочных конденсаторов продолжает занимать одно из

центральных мест в физике полупроводников с некристаллической структурой. Анализ литературы показывает, что методы управления свойствами ХСП весьма ограничены. Дело в том, что эффективные методы управления электронными свойствами кристаллических полупроводников, такие как введение примеси при синтезе или методом термодиффузии, в большинстве случаев для НП оказываются малоэффективными из-за большой концентрации собственных заряженных дефектов структуры в этих материалах, нейтрализующих введенную примесь. Увеличение концентрации примеси, введенной вышеуказанными методами, приводит, как правило, к кристаллизации материала.

В работах [137 – 139] было показано, что эффективное легирование некоторых НП, в частности, составов $\text{Ge}_{32}\text{Te}_{32}\text{Se}_{32}\text{As}_4$ и GeSe , сопровождаемое значительным изменением их электронных свойств, вплоть до изменения знака коэффициента термоэдс, может быть осуществлено путем ионно-плазменного высокочастотного сораспыления исходного НП и легирующего металла. Такой способ, позволяющий вводить в НП большие концентрации примеси, избегая при этом кристаллизации, получил название метода «холодного» легирования или модифицирования (химической модификации) [137]. Примесное модифицирование представляет большой интерес как для физики неупорядоченных твердых тел, создавая возможность изучения не только собственных, но и примесных НП, так и для практики, открывая пути создания различных аморфных полупроводниковых гомо- и гетероструктур. Вместе с тем, как было отмечено ранее, круг НП в которых была показана возможность модифицирования, был весьма узок и содержал, в основном, многокомпонентные НП. Неясным оставался также вопрос о влиянии химической природы легирующей примеси на электронные процессы.

С другой стороны, на протяжении достаточно большого времени, для управления физическими свойствами НП разрабатывается подход, основанный на структурной модификации – получение НП одного и того же химического состава с разной структурой, и как следствие, с разными электронными свойствами. Этот подход основан на том, что в НП электронный терм $U(R)$ имеет ряд достаточно глубоких неэквивалентных энергетических минимумов, соответствующих различным метастабильным состояниям системы [6, 179, 180]. Каждое метастабильное

состояние характеризуется своей структурной формой, а его устойчивость зависит от величины потенциальных барьеров между ними. Изменения в структуре НП приведут к изменению в спектре локализованных состояний, определяющем электронные свойства этих материалов. НП с разной структурой можно получать, изменяя способ их приготовления. То есть, существует принципиальная возможность получения НП одного и того же состава с разными электронными свойствами. Таким образом, структурная модификация электронных свойств, наряду с примесной модификацией, является одним из современных направлений для решения проблемы управления электронными свойствами НП.

В настоящей монографии приводятся результаты изучения возможности структурной и примесной модификации электронных свойств низкокоординированных мышьякосодержащих пленок ХСП с применением для получения пленок метода ионно-плазменного распыления, существенно отличающегося от метода термического испарения условиями парообразования и конденсации атомов.

Глава 2 АТОМНАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В данной главе приводятся и обсуждаются результаты сравнительного изучения состава и структуры структурно-модифицированных пленок ХСП, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления, и пленок, полученных термическим испарением в вакууме, т.е. методами, существенно отличающимися процессами парообразования и конденсации атомов при формировании твердой фазы [181-183]. Приводятся результаты изучения влияния облучения светом и отжига на структуру пленок. Исследования проведены с использованием таких экспериментальных методов, как дифракция электронов и рентгеновских лучей, флуоресцентный анализ, комбинационное рассеяние света (Рамановская спектроскопия), термогравиметрический и дифференциально-термический анализы.

Объектами исследования являлись бинарные стехиометрические составы ХСП As_2Se_3 и As_2S_3 , а также составы $AsSe$ и As_3Se_2 с избытком мышьяка.

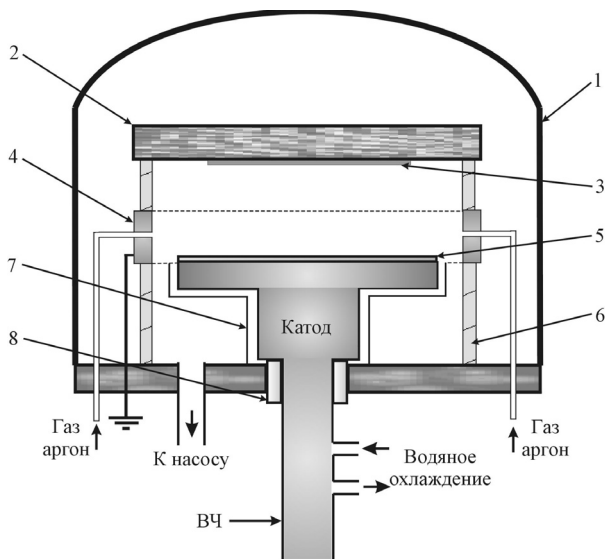
2.1. Технология получения и состав пленок ХСП

Аморфные пленки ХСП приготавливались из исходных слитков стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 двумя методами: слабо-неравновесным термическим испарением в вакууме (ТИ-метод) и сильнонеравновесным высокочастотным ионно-плазменным распылением в атмосфере инертного газа (ВЧ-метод). В качестве инертного газа использовался аргон. Стеклообразные составы ХСП были синтезированы в ФТИ им. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург, Россия).

Приготовление пленок вакуумтермическим методом осуществлялось при остаточном давлении $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па со скоростью от

0,2 до 0,3 мкм/мин на подложки, находящиеся при комнатной температуре.

Подготовка к процессу высокочастотного распыления проводилась по следующей схеме: рабочий объем предварительно откачивался до давления $P \sim 6 \cdot 10^{-3}$ Па, затем наполнялся инертным газом – аргоном до давления ~ 1 Па. После этого в распылительной камере при помощи ВЧ-генератора зажигался самостоятельный газовый разряд на частоте 13,56 МГц. Распылительная камера имела диодную конструкцию (рисунок 16). Высокочастотное напряжение подавалось на охлаждаемый катод, на котором располагалась мишень из ХСП исходного состава. Анодом служил боковой заземленный электрод. Держатель подложек при этом с помощью кварцевого цилиндра был вынесен из зоны разряда. Распыляемая мишень представляла собой слой исходного ХСП, нанесенный на поверхность диска из дюралюминия диаметром 8 см.



1 – колпак; 2 – держатель подложки; 3 – подложка; 4 – анод;
5 – мишень; 6, 8 – изоляторы; 7 – антикатод

Рисунок 16 – Схема камеры для ионно-плазменного высокочастотного распыления

Параметры технологического процесса приготовления пленок ТИ- и ВЧ-методами подбирались таким образом, чтобы получались пленки с аморфной структурой, составом, соответствующим составу исходного стеклообразного ХСП, и с максимальной величиной дрейфовой подвижности носителей заряда, которая, как известно [5], является для ХСП структурно-чувствительным параметром [184].

Оптимальными параметрами режима распыления для получения аморфных пленок ХСП являлись давление газа в разрядной камере P от 0,9 до 1 Па, амплитуда высокочастотного напряжения U от 400 до 470 В, скорость осаждения пленок $V \approx 0,03$ мкм/мин. При данных режимах распыления максимальная температура образцов и мишени в процессе распыления не превышала 360 и 320 К, соответственно.

Для стабилизации структуры и свойств свежеприготовленные пленочные образцы отжигались в течение одного часа при температурах, близких к температуре размягчения T_g . Значение T_g в зависимости от состава ХСП составляло от 400 до 440 К.

Толщина пленок ХСП измерялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляла от 0,07 до 12 мкм.

Структура тонких пленок от 700 до 1000 Å изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CX с разрешающей способностью 3,5 Å при ускоряющем напряжении 100 кэВ, длине волны электронов 0,0347 Å и $I_e < 5$ мкА [185]. Пленки ХСП осаждались на подложки из свежих сколов NaCl, а затем, после растворения подложек в дистиллированной воде, переносились на медные сетки диаметром 3 мм и размером ячеек 100 мкм.

Установлено, что ТИ-пленки As_2Se_3 имеют аморфную структуру с ближним порядком (рисунок 17). На электронограммах отчетливо проявляются 4 диффузных дифракционных кольца, при этом интенсивность второго кольца больше чем первого. Образцы представляли собой сплошную однородную пленку с особенностями в виде полостей круглой формы диаметром от 40 до 60 нм и мелкодисперсной структурой (~2 нм) с более крупными образованиями ~40 нм. Структура ВЧ-пленок As_2Se_3 также аморфная и имеет ближний порядок, но в этом случае интенсивности первого и второго дифракционного кольца примерно

одинаковы. Морфологически ВЧ-образцы также представляют собой сплошную однородную пленку с мелкими просветами в виде полостей неправильной формы с размерами от 3 до 5 нм и более крупными порядка 20 нм. Структура ВЧ-пленок мелкодисперсная (~2 нм) с более крупными образованиями 30 нм. Наблюдаемые просветы в ВЧ- и в ТИ-пленках не сквозные, а представляют собой более мелкие или более крупные образования [186]. Указанные закономерности в морфологии ТИ- и ВЧ-пленок As_2Se_3 характерны и для ТИ- и ВЧ-пленок системы As-Se и состава As_2S_3 .

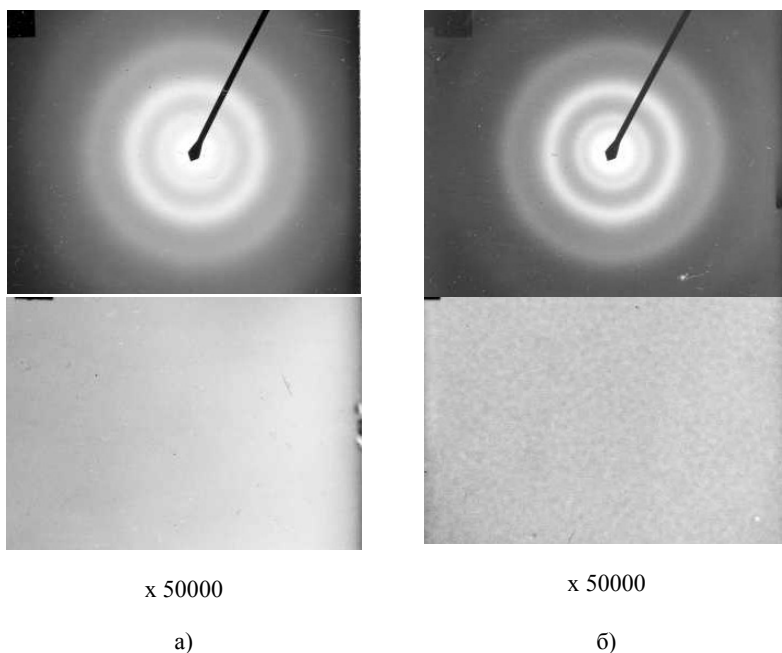


Рисунок 17 – Типичные электронограммы и микрофотографии отожженных ТИ- (а) и ВЧ- (б) пленок As_2Se_3 , полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Анализ элементного состава поверхности аморфных пленок, полученных ТИ- и ВЧ-методами, был проведен методом Оже-спектроскопии на установке LAS-2000 фирмы «RIBER» по стандартной методике [185]. Для этих исследований пленки осажда-

48

лись на подложки из Ti. Измерения проводились в вакууме $\sim 10^{-8}$ Па при энергии первичного пучка 3 кэВ, токе накала катода 2,07 А и токе эмиссии электронов 0,04 А. Ионная очистка поверхности пленок осуществлялась в вакууме $7 \cdot 10^{-3}$ Па ионами Ag с энергией 3 кэВ. Площадь поверхности пленок, с которой получалась информация, и глубина зондирования составляли $(0,2 \times 15)$ мм² и ~ 2 нм, соответственно. Разрешение Оже-спектров было на уровне ~ 1 эВ.

Типичный Оже-спектр исследуемых пленок As₂Se₃ после ионной очистки поверхности приведен на рисунке 18. Анализ показал [186], что в пленках, наряду с основными элементами As и Se, присутствуют примеси S, C и O, концентрация которых много меньше 1%. Соотношение мышьяка и селена в пленках практически соответствует составу исходного материала (таблица 2.1), и распределение их по объему пленки равномерное. Кроме того, установлено, что пленки, полученные методом ионного распыления, не содержат примесей, соответствующих материалу камеры.

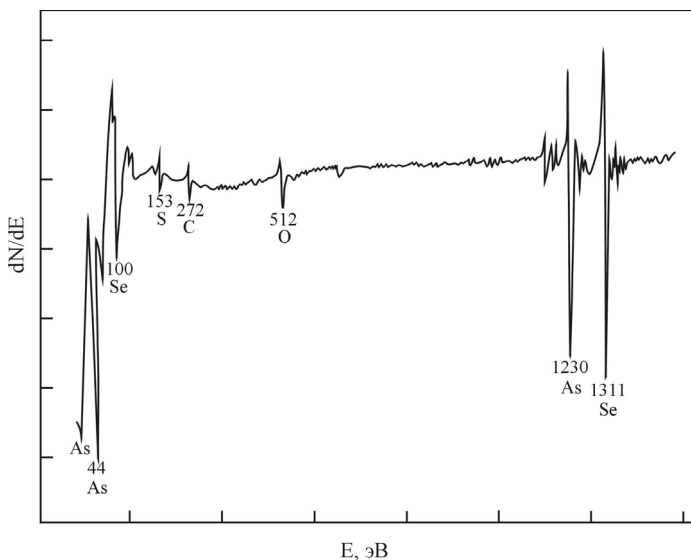


Рисунок 18 – Оже-спектр электронов аморфной пленки As₂Se₃

Таблица 2.1

Элементный состав поверхности аморфных пленок As_2Se_3 , полученных ТИ- и ВЧ-методами, после ионной очистки поверхности

Метод получения	Концентрация	Элемент				
		S	C	O	As	Se
ТИ	ат. %	<1	<1	0,3	39	60
ВЧ	ат. %	<1	<1	0,3	39	59

Элементный состав пленок контролировался также методом рентгено-флуоресцентного анализа с использованием источника ^{59}Co с энергией электронов 22,16 кэВ и Si-Li детектора. Для оценки концентрации As и Se в пленках $a-As_2Se_3$ сравнивались интенсивности соответствующих линий характеристического излучения в данном материале с учетом поправок на поглощение рентгеновского излучения, на различие в поглощении компонентами соединения, на флуоресцентное возбуждение и возбуждение атомов тормозным излучением.

На рисунке 19 приведен спектр характеристического флуоресцентного излучения аморфных пленок As_2Se_3 .

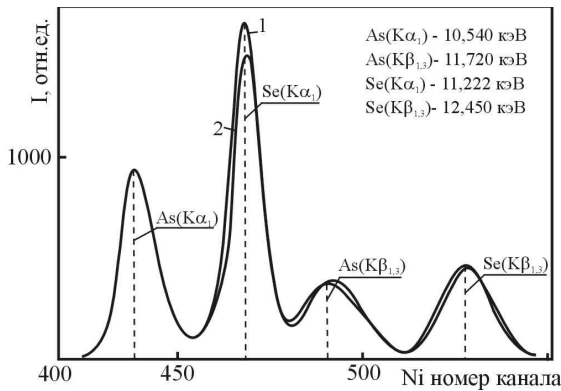


Рисунок 19 – Спектры характеристического флуоресцентного излучения ТИ- (1) и ВЧ- (2) пленок As_2Se_3

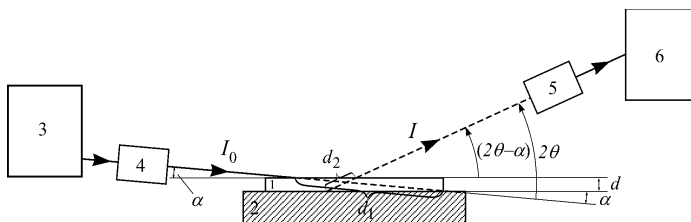
На основе рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что, независимо от способа получения пленок $a-As_2Se_3$, отклоне-

ние компонентов от стехиометрического соотношения не превышает 3% [187].

2.2. Методика определения параметров ближнего и среднего порядков атомной структуры ХСП

Изучение атомной структуры некристаллических твердых тел осуществляется методами рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции [6, 27]. Для пленок толщиной порядка нескольких микронов наиболее приемлемым является метод рентгеновской дифракции [188]. Этот метод тем более эффективен для изучения структуры массивных образцов.

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры ХСП рассчитывались из спектров дифракции рентгеновских лучей, которые регистрировались на дифрактометре в режиме 2θ (с постоянным углом скольжения рентгеновского излучения по отношению к образцу). Использовалось монохроматическое излучение медного катода с $\lambda_{\text{K}\alpha}=1,5418 \text{ \AA}$. Угол скольжения рентгеновских лучей подбирался экспериментально и составлял $4,52^\circ$ (рисунок 20).



1 – образец; 2 – подложка; 3 – источник рентгеновского излучения;
4 – монохроматор; 5 – детектор; 6 – система усиления, измерения
и регистрации интенсивности рентгеновских лучей; $\alpha = 4,52^\circ$ – угол скольжения, d – толщина пленки

Рисунок 20 – Блок-схема рентгеновского дифрактометра и геометрия расположения образцов при регистрации спектров дифракции методом 2θ

Зависимость интенсивности дифракции рентгеновских лучей от угла рассеяния 2θ регистрировалась в диапазоне изменения

2θ от 5° до 136° . Для этих исследований пленки осаждались на полированные стеклянные подложки.

Из теоретических работ по дифракции рентгеновских лучей в аморфных материалах [189] следует, что радиальная функция межатомных расстояний $W(R)$ и радиальная функция атомной плотности $\rho(R) = \langle \rho \rangle W(R)$ связаны с угловым распределением интенсивности $I(s)$ рассеянного излучения соотношением

$$I(s) = NF^2 \left\{ 1 + \langle \rho \rangle \int_0^\infty 4\pi R^2 [W(R) - 1] \frac{\sin(sR)}{sR} dR \right\} \quad (2.1)$$

где N – количество атомов в единице объема, $\langle \rho \rangle$ – средняя атомная плотность, $s = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ – угловой фактор рассеяния, F – атомный фактор рассеяния.

Расчет функции радиального распределения атомов проводится по уравнению

$$4\pi R^2 \rho(R) = 4\pi R^2 \langle \rho_{am} \rangle + \frac{2R}{\pi} \int_0^\infty S [a(s) - 1] \cdot \sin(sR) dS \quad (2.2)$$

где $a(s) = I(s)/NF^2$ – структурный фактор, θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения. Нахождение функций $W(R)$ и $\rho(R)$ по экспериментальным значениям $I(s)$ получило название метода интегрального анализа кривых интенсивности рассеянного излучения.

Излучение, рассеянное веществом, частично поляризуется, что приводит к ослаблению его интенсивности. При взаимодействии рентгеновского излучения с веществом часть энергии переходит в различные виды внутренней энергии вещества. Эти процессы приводят к частичному поглощению падающего на образец излучения. Поэтому в экспериментальные кривые интенсивностей рассеяния рентгеновского излучения вносились поправки на поляризацию $P(\theta)$ и поглощение излучения $A(\theta)$ [189, 190]

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cdot \cos^2(2\varphi)}{1 + \cos^2(2\varphi)}, \quad (2.3)$$

где $2\varphi = 26,56^\circ$ – угол отражения от кристалла монохроматора,

$$A(\theta) = \frac{1}{2M} \cdot \frac{\sin(2\theta - \alpha)}{\sin\alpha + \sin(2\theta - \alpha)}, \quad (2.4)$$

где M – линейный коэффициент поглощения, равный

$$M = \rho_0 \cdot \sum C_i M_i, \quad (2.5)$$

где C_i – концентрация i -го компонента, ρ_0 – плотность материала, M_i – массовый коэффициент поглощения i -го атома вещества, которые для изучаемых ХСП составляли: $M_{As} = 76,5 \text{ см}^2/\text{г}$; $M_{Se} = 82,8 \text{ см}^2/\text{г}$; $M_S = 91,3 \text{ см}^2/\text{г}$ [191].

Учет указанных поправок проводился путем деления экспериментальных значений интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на произведение факторов поляризации и поглощения [189].

При исследовании пленочных образцов учитывался также вклад в интенсивность рассеяния рентгеновских лучей от подложки [187]. При этом принималось в расчет и то, что исследуемая пленка поглощает часть излучения, рассеянного подложкой. Угловая зависимость коэффициента ослабления интенсивности излучения, рассеянного подложкой, определялась по формуле

$$k = \exp\left\{-\frac{M}{\rho_0} \cdot \left(\frac{d}{\sin\alpha} + \frac{d}{\sin(2\theta - \alpha)}\right)\right\}, \quad (2.6)$$

где d – толщина пленки.

Из кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей вычиталось влияние фона, а в случае пленочных образцов – рассеяние от подложки, которые определялись экспериментально [187]. После этого экспериментальные значения интенсивности приводились к атомным единицам при условии $s = s_{\max}$ (s_{\max} – максимально достижимая в эксперименте величина углового фактора рассеяния) [189]

$$I(s)_{a.e.} = k_1 \cdot I(s)_{отн.}, \quad (2.7)$$

где k_1 – нормирующий множитель; $I(s)_{отн.}$ – экспериментально полученная интенсивность рассеяния в относительных единицах; $I(s)_{a.e.}$ – интенсивность рассеяния в атомных единицах.

Поскольку измеренная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей состояла из когерентной и некогерентной составляющей, нормирующий множитель вычислялся по формуле [189]

$$k_1 = \frac{\sum C_i F_i^2(s) + \sum I_{нк_i}(s)}{I_{отн.}}, \quad (2.8)$$

где F_i – атомный фактор рассеяния As, Se и S.

После нормировки из кривой интенсивности вычиталась составляющая, связанная с некогерентным рассеянием

$$I_n = I_{a.e.} - I_{нк}, \quad (2.9)$$

$$\text{где } I_{нк} = C_1 \left(n_1 - \frac{F_1^2(s)}{n_1} \right) + C_2 \left(n_2 - \frac{F_2^2(s)}{n_2} \right), \quad (2.10)$$

где n_1 и n_2 – число электронов в атомах вещества двухкомпонентного состава.

Функция радиального распределения атомной плотности (ФРРА) рассчитывалась из соотношения [189]

$$\Phi = 4\pi R^2 [C_1 K_1 + C_2 K_2]^2 \rho + \frac{2R}{\pi} \int_0^{s_{\max}} S \left[\frac{I_n(s)}{F^2(s)} - 1 \right] \cdot \sin(sR) ds, \quad (2.11)$$

где $\Phi = 4\pi R^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m C_i K_i K_j \rho_{ij}(R)$; C_1, C_2 – концентрация атомов

мышьяка и селена (серы); R – расстояние от центрального атома; $F^2(s) = C_1 F_1^2(s) + C_2 F_2^2(s)$; F_1^2 и F_2^2 – атомные факторы

рассеяния; $K_1 = \frac{F_1^2(s)}{F^2(s)}$, $K_2 = \frac{F_2^2(s)}{F^2(s)}$ – усредненные по углам

значения рассеивающих способностей атомов As и Se(S);

ρ – средняя атомная плотность, выраженная числом атомов в единице объема (ат./Å³).

Для определения K_1 и K_2 использовались табличные значения угловых зависимостей атомных факторов рассеяния для атомов As, Se и S [191], которые приведены на рисунке 21.

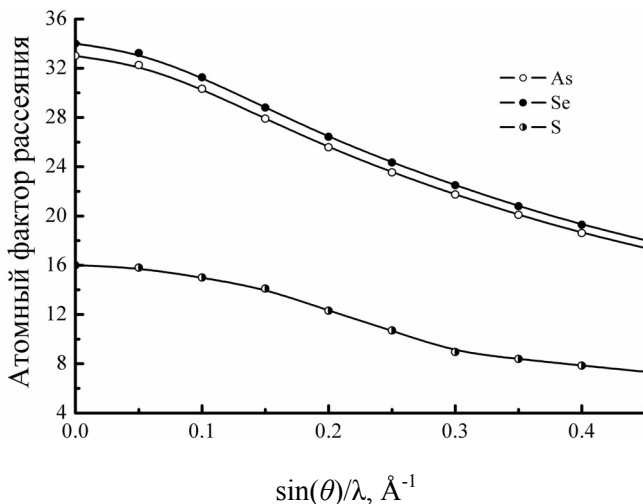


Рисунок 21 – Угловые зависимости атомных факторов рассеяния для атомов Se, As и S

По данным рисунка 21 были получены аналитические зависимости рассеивающих способностей для атомов мышьяка ($x = \sin(\theta)/\lambda$)

$$F_{As} = -2003,2x^6 + 4870,7x^5 - 4677,4x^4 + 2226,8x^3 - 506,01x^2 + 5,4313x + 33; \quad (2.12)$$

атомов селена

$$F_{Se} = -2034x^6 + 4944x^5 - 4746,2x^4 + 2259,5x^3 - 513,93x^2 + 5,3781x + 34 \quad (2.13)$$

и атомов серы

$$F_S = 463,1x^5 - 1117,1x^4 + 957,2x^3 - 327,3x^2 + 16,827x + 15,886. \quad (2.14)$$

Полученные значения K приведены в таблице 2.2.

Средняя атомная плотность вычислялась по формуле [189]

$$\rho = \frac{\rho_0}{10^{24} \cdot m_H} \left(\frac{C_1}{A_1} + \frac{C_2}{A_2} \right), \quad (2.15)$$

где A_1 и A_2 – атомные массы компонент; ρ_0 – плотность вещества; m_H – масса атома водорода.

Вычисление интеграла в формуле (2.11) проводилось численным методом. ФРРА рассчитывалась на РС по программе, составленной на языке Delphi Pascal. Расчет проводился с шагом по S , соответствующим $\Delta\theta = 0,25^\circ$, и с шагом по R , равным $\Delta R = 0,01 \text{ \AA}$.

Для аморфных веществ, состоящих из разнородных атомов, площадь под первым максимумом ФРРА Q_1 равна удвоенному произведению рассеивающих способностей атомов K_i на число ближайших соседей Z , т.е. $Q_1 = 2CK_iK_jZ$ [189].

Расчетное значение Q_1 сравнивалось с площадью, измеренной под первым максимумом ФРРА, полученной на основе экспериментальных данных. Это позволяло определить число ближайших соседей у атомов вещества

$$Q_1 = 2C_1K_1K_2Z_{As} = 2C_2K_1K_2Z_{Se(S)}, \quad (2.16)$$

где индекс 1 относится к атому As; индекс 2 – к атому Se(S); Z_{As} – число атомов Se(S) вокруг атома As; $Z_{Se(S)}$ – число атомов As вокруг атома Se(S).

Плотность пленок, необходимая при расчете ФРРА, определялась методом взвешивания на установке фирмы METLER-TOLEDO. Значения плотностей ТИ- и ВЧ-пленок приведены в таблице 2.2.

Из кривой функции радиального распределения атомной плотности определялись значения первой R_1 и второй R_2 координационных сфер. Валентный угол между связями атомов φ рассчитывался по формуле [6]

$$\varphi = 2\arcsin\left(\frac{R_2}{2R_1}\right). \quad (2.17)$$

Таблица 2.2

**Плотность пленок ρ_0 и усредненные по углам значения
рассеивающих способностей K атомов As, Se и S**

Состав	Метод получения	ρ_0 , г/см ³	K_{As}	K_{Se}	K_S
As ₂ Se ₃	Синтез	4,55	0,979	1,013	-
	ТИ	4,31			
	ВЧ	4,33			
As ₂ S ₃	Синтез	3,19	1,389	-	0,616
	ТИ	3,02			
	ВЧ	3,04			
AsSe	Синтез	4,50	0,980	1,017	-
	ТИ	4,26			
	ВЧ	4,28			
As ₃ Se ₂	Синтез	4,45	0,986	1,020	-
	ТИ	4,21			
	ВЧ	4,23			

В случае двухкомпонентных систем стехиометрического состава, в которых существуют только гетерополярные связи, положение второго пика R_2 и его полуширина H дают информацию о среднем значении угла связи φ и о диапазоне его изменения $\Delta\varphi$ [6]

$$\Delta\varphi = \frac{H}{R_1 \cdot \cos(\varphi/2)}. \quad (2.18)$$

Протяженность областей среднего порядка атомной структуры L оценивалась по формуле Селякова-Шеррера [192] из первого резкого дифракционного пика (first sharp diffraction peak – FSDP, рисунок 24) на кривых рассеяния рентгеновских лучей

$$L = 0,9 \cdot \frac{\lambda}{\beta(\theta) \cdot \cos(\theta_{max})}, \quad (2.19)$$

где $\beta(\theta)$ – интегральная полуширина первого резкого дифракционного максимума, $2\theta_{max}$ – положение максимума FSDP.

По формуле Вульфа-Брегга оценивался «квазипериод» d среднего порядка атомной структуры [5]

$$d \approx \frac{2\pi}{s_{FSDP}}. \quad (2.20)$$

Воспроизводимость спектров рентгеновского рассеяния составляла $\approx 98\%$, а погрешности в определении параметров атомной структуры: $\Delta R = \pm 0,01 \text{ \AA}$; $\Delta Z = \pm 0,1$; $\Delta \rho = \pm 1^\circ$; $\Delta L = \pm 1 \text{ \AA}$; $\Delta d = \pm 0,1 \text{ \AA}$.

2.3. Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры ХСП

Стеклообразный селенид мышьяка. На рисунке 22 показана нормированная к атомным единицам типичная зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(2\theta)$ для монолитных образцов стеклообразного As_2Se_3 [187]. Можно видеть, что зависимость $I(2\theta)$ характеризуется четырьмя максимумами, отличающимися между собой по амплитуде, полуширине пиков и положением в спектре.

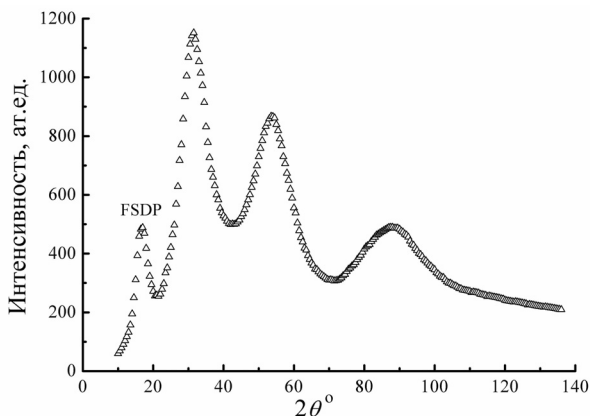


Рисунок 22 – Кривая интенсивности дифракции рентгеновских лучей стеклообразного As_2Se_3

Первый пик (FSDP) имеет существенно меньшую полуширину по сравнению с остальными дифракционными пиками. Для моно-

литных образцов As_2Se_3 угол дифракции, при котором наблюдается FSDP, составляет $2\theta = 16,5^\circ$, что соответствует $s = 1,17 \text{ \AA}^{-1}$.

Интенсивность второго и третьего пиков существенно превышает интенсивность FSDP, и их полуширина увеличивается с ростом угла дифракции 2θ .

По данным зависимости $I(2\theta)$, приведенной на рисунке 24, была рассчитана функция радиального распределения атомной плотности $\Phi(R) = 4\pi R^2 \sum_i \sum_j C_{ij} K_i K_j \rho_{ij}(R)$ для стеклообразного

As_2Se_3 , которая показана на рисунке 23 (кривая 1). Кривая 2 на рисунке 23 описывает гипотетический случай непрерывного распределения плотности в пространстве. Отклонение ФРПА от гипотетической кривой существенно уменьшается с увеличением расстояния R от выбранного центрального атома и дает информацию о распределении атомной плотности в структуре стеклообразного As_2Se_3 .

Кривая радиального распределения атомной плотности монокристаллических образцов As_2Se_3 , рассчитанная по (2.11), характеризуется пятью размытыми максимумами. Первый максимум, расположенный при R_1 , изолирован от последующих максимумов, что свойственно веществам с преобладанием ковалентного типа связи [7, 189].

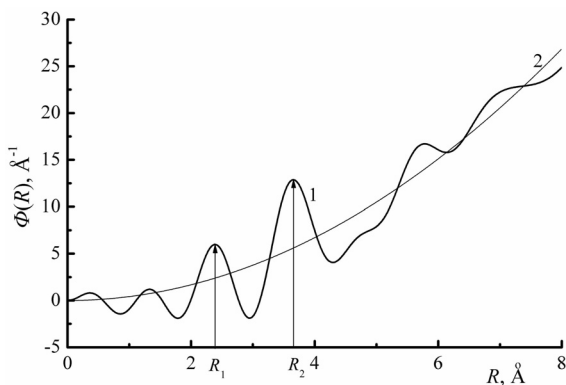


Рисунок 23 – Функция радиального распределения атомной плотности (1) и гипотетическая кривая распределения плотности (2) в стеклообразном As_2Se_3

Из ФРРА были определены параметры ближнего порядка атомной структуры стеклообразного As_2Se_3 , а именно, радиус первой координационной сферы R_1 , число ближайших соседей у атомов мышьяка Z_{As} и селена Z_{Se} в первой координационной сфере, валентный угол φ между связями As-Se-As и диапазон его изменений $\Delta\varphi$, а также радиус второй координационной сферы R_2 .

Из первого резкого дифракционного максимума (FSDP) рассчитаны параметры среднего порядка атомной структуры стеклообразного As_2Se_3 . Определены линейные размеры областей упорядочивания структуры L и «квазипериод» структуры d , повторяемость которого, в пределах некоторой области корреляции, обеспечивает появление FSDP. Эти параметры приведены в таблице 2.3. Отметим, что приведенные в таблице 2.3 параметры атомной структуры стеклообразного As_2Se_3 хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе [7, 190].

Таблица 2.3

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры стеклообразного As_2Se_3 и аморфных пленок, полученных ТИ- и ВЧ-методами [187, 196]

Метод приготовления	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Z_{As}	Z_{Se}	$\varphi \pm \Delta\varphi$	$L, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
Синтез	2,44	3,66	3,5	2,3	$100^\circ \pm 16^\circ$	16	5,4
ТИ	2,40	3,70	3,3	2,2	$101^\circ \pm 25^\circ$	22	5,5
ВЧ	2,39	3,67	3,2	2,1	$100^\circ \pm 25^\circ$	11	5,2

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры аморфных пленок селенида мышьяка. Исследование влияния условий конденсации на атомную структуру пленок ХСП представляет интерес для выяснения возможности формирования разных структурных единиц, определяющих локальную атомную структуру исследуемых материалов.

Эти исследования проводились на аморфных пленках селенида мышьяка, приготовленных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления и традиционным методом термического испарения в вакууме [193-200]. ВЧ метод, как отмечалось выше, в отличие от термического испарения, является сильнонеравновесным способом получения аморфных пленок.

Рентгено-дифрактометрические исследования проводились на ТИ- и ВЧ-пленках α - As_2Se_3 , подвергнутых предварительному термическому отжигу. Полученные зависимости $I(2\theta)$ приведены на рисунке 24. Можно видеть, что общий вид спектра рассеяния рентгеновских лучей для аморфных пленок As_2Se_3 обоих типов практически одинаков, и он близок к спектру $I(2\theta)$ стеклообразного As_2Se_3 . Однако имеются различия в интенсивности и полуширине дифракционных максимумов зависимости $I(2\theta)$. У ВЧ-пленок интенсивности пиков на дифракционных кривых меньше, а их полуширина больше. Наиболее существенно эти различия проявляются в первом резком дифракционном максимуме (рисунок 25). Амплитуда FSDP ТИ-пленок примерно на 30% больше, чем у ВЧ-пленок. При этом полуширина FSDP пленок, приготовленных ТИ-методом, примерно на 45% меньше, чем у ВЧ-пленок. Углы дифракции, при которых наблюдаются FSDP, составляют $16,3^\circ$ и $16,7^\circ$ для ТИ- и ВЧ-пленок, соответственно. Это соответствует угловым факторам рассеяния $1,16 \text{ \AA}^{-1}$ и $1,18 \text{ \AA}^{-1}$.

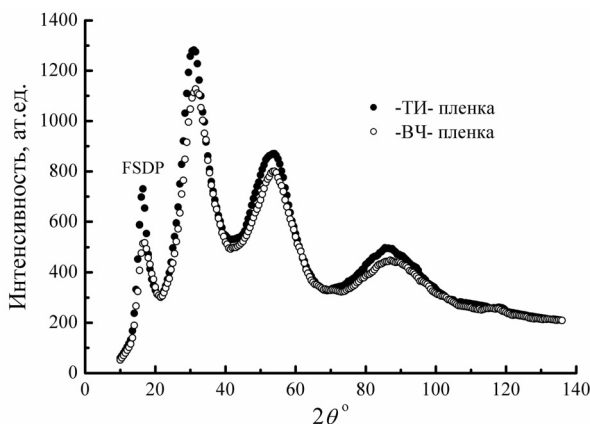


Рисунок 24 – Кривые интенсивности дифракции рентгеновских лучей аморфных пленок As_2Se_3 , полученных ТИ- и ВЧ-методами

На рисунке 28 приведены функции радиального распределения атомной плотности $\Phi(R)$ в исследуемых пленках ХСП, рассчитанные из зависимостей $I(2\theta)$. Из рисунка видно, что ФРРА

как для ТИ-, так и для ВЧ-пленок As_2Se_3 в интервале от 2 до 8 Å характеризуется пятью размытыми максимумами.

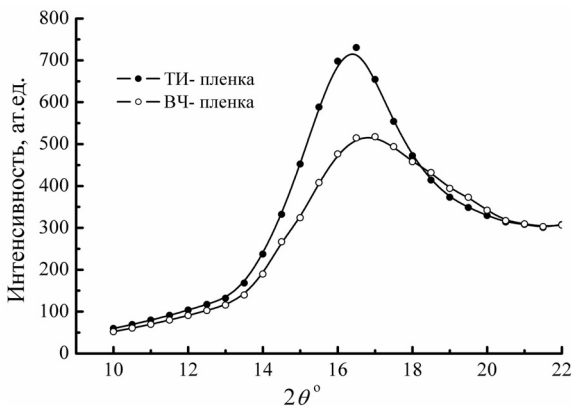


Рисунок 25 – Первый резкий дифракционный пик (FSDP) ТИ- и ВЧ-пленок As_2Se_3

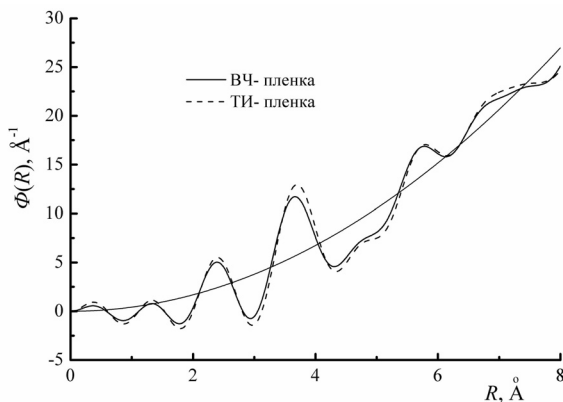


Рисунок 26 – Кривые радиального распределения атомной плотности аморфных пленок As_2Se_3 , приготовленных ТИ- и ВЧ-методами

Сравнение кривых функции радиального распределения атомной плотности $\Phi(R)$ в пленках, приготовленных термическим испарением и высокочастотным ионно-плазменным распы-

лением, показало незначительное различие в максимуме, связанном с первой координационной сферой.

Заметное различие наблюдается в максимумах ФРРА, соответствующих второй и последующим координационным сферам. Из приведенных кривых ФРРА определены параметры ближнего порядка атомной структуры исследуемых пленок, которые приведены в таблице 2.3. Для сравнения в этой же таблице приведены параметры атомной структуры стеклообразного селенида мышьяка.

Сравнительный анализ приведенных в таблице параметров атомной структуры свидетельствуют о слабом влиянии метода приготовления пленок на параметры ближнего порядка. Основное отличие обнаруживается в параметре L , определяющем протяженность областей среднего порядка атомной структуры. Различие в значениях L для ТИ- и ВЧ-пленок составляет примерно 10 \AA .

Ближний и средний порядок атомной структуры стеклообразного сульфида мышьяка и аморфных пленок, полученных ВЧ и ТИ методами. В сравнении исследована дифракция рентгеновских лучей в монокристаллических стеклообразных образцах As_2S_3 и в отожженных аморфных пленках As_2S_3 , полученных ВЧ и ТИ методами [187, 201, 202].

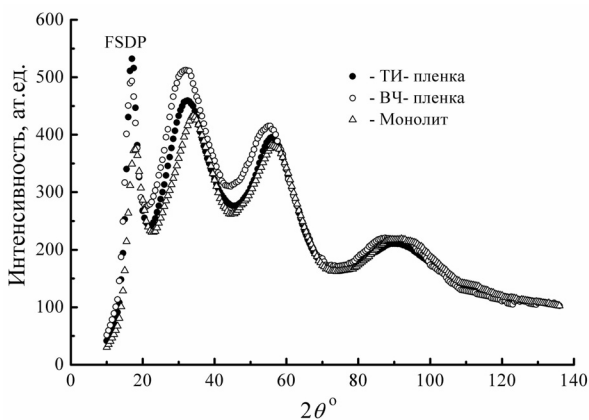


Рисунок 27 – Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от угла дифракции для As_2S_3

Спектральные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для стеклообразного As_2S_3 и для ВЧ- и ТИ-пленок As_2S_3 , приведены на рисунке 27. Из рисунка видно, что полученные спектры различаются по амплитуде и полуширине пиков. Например, амплитуда 2, 3 и 4-го максимумов у ВЧ-пленки больше, чем у ТИ-пленки и у стеклообразного As_2S_3 . Это, по-видимому, свидетельствует о более упорядоченной структуре областей ближнего порядка в ВЧ-пленках в сравнении со стеклообразным As_2S_3 и ТИ-пленками. Существенные отличия в зависимости $I(2\theta)$ наблюдаются в величине амплитуды и полуширине FSDP, а также в положении максимума FSDP (рисунок 28).

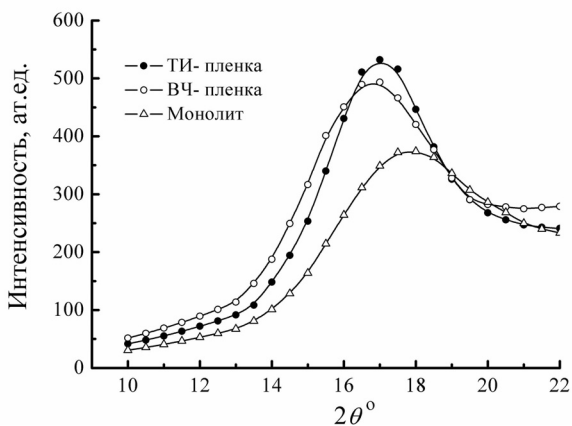
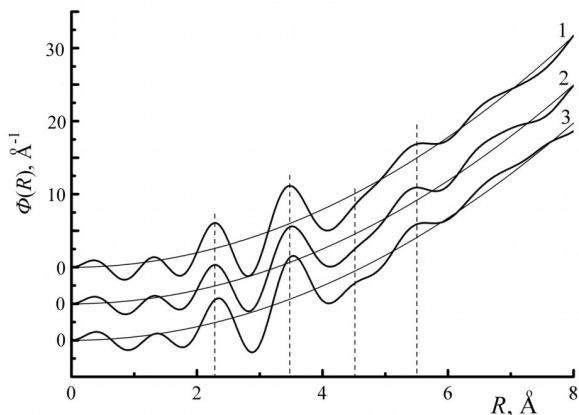


Рисунок 28 – Первый резкий дифракционный пик в спектре $I(2\theta)$ для As_2S_3

У ТИ- и ВЧ-пленок и у стеклообразного As_2S_3 эти максимумы наблюдаются при значениях S , равных $1,20 \text{ \AA}^{-1}$, $1,19 \text{ \AA}^{-1}$ и $1,27 \text{ \AA}^{-1}$, соответственно.

На рисунке 29 показаны функции радиального распределения атомной плотности $\Phi(R)$, рассчитанные по спектрам $I(2\theta)$ (кривые 1 и 2 для наглядности смещены по оси ординат относительно кривой 3). Как видно из этого рисунка, радиальное распределение атомной плотности в аморфных пленках и в стеклообразном As_2S_3 имеет различия в значениях радиусов третьей и последующих координационных сфер.



1 – стеклообразный; 2 – ТИ-пленка; 3 – ВЧ-пленка

Рисунок 29 – Функции радиального распределения атомной плотности для As_2S_3

Рассчитанные значения параметров ближнего и среднего порядков атомной структуры для стеклообразного As_2S_3 и аморфных пленок As_2S_3 приведены в таблице 2.4. Отметим, что параметры атомной структуры стеклообразного As_2S_3 хорошо согласуются с литературными данными [203].

Таблица 2.4

Параметры атомной структуры стеклообразного As_2S_3 и аморфных пленок As_2S_3 , полученных ВЧ и ТИ методами [187, 200]

Метод приготовления	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Z_{As}	Z_{S}	$\varphi \pm \Delta\varphi$	$L, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
Синтез	2,29	3,50	3,7	2,4	$99^\circ \pm 25^\circ$	16	4,9
ТИ	2,29	3,52	3,6	2,4	$100^\circ \pm 26^\circ$	23	5,2
ВЧ	2,35	3,54	3,9	2,6	$97^\circ \pm 24^\circ$	17	5,3

Из таблицы следует, что параметры ближнего порядка ТИ-пленок практически совпадают с параметрами стеклообразного As_2S_3 , однако у них наблюдаются отличия в параметрах среднего порядка L и d . Во всех параметрах ТИ- и ВЧ-пленок имеются отличия, что свидетельствует о различии в их атомной структуре.

Пленки, полученные ВЧ-распылением, характеризуются большими значениями радиусов первой и второй координационных сфер и числа ближайших соседей атомов мышьяка и селена, меньшими значениями φ , $\Delta\varphi$ и L .

Можно предположить, что аморфная структура ВЧ-пленок состоит не только из основных структурных единиц $AsS_{3/2}$, характерных для стеклообразного As_2S_3 и ТИ-пленок As_2S_3 , но и из каких-то дополнительных структурных единиц, которые и вносят изменения в параметры ближнего порядка атомной структуры ВЧ-пленок As_2S_3 .

Полученные данные свидетельствуют о различиях в атомной структуре как ближнего, так и среднего порядков в пленках As_2S_3 , полученных разными методами. Другими словами, можно говорить о возможности изменения атомной структуры этого ХСП путем изменения условий конденсации атомов при формировании твердой фазы [187, 200].

Атомная структура ХСП с избытком мышьяка. Методом дифракции рентгеновских лучей была исследована также структура монокристаллических образцов, ТИ- и ВЧ-пленок составов с избытком мышьяка $AsSe$ и As_3Se_2 [196]. Результаты этих исследований показаны в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры ХСП составов с избытком мышьяка

Состав	Метод приготовления	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Z_{As}	Z_{Se}	$L, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
AsSe	Синтез	2,44	3,69	2,7	2,7	19	5,4
	ТИ	2,41	3,71	2,6	2,6	26	5,5
	ВЧ	2,39	3,70	2,6	2,6	22	5,4
As ₃ Se ₂	Синтез	2,45	3,70	3,5	2,4	28	5,3
	ТИ	2,42	3,75	3,3	2,2	33	5,4
	ВЧ	2,39	3,70	3,2	2,1	18	5,6

Можно видеть, что основные различия в параметрах атомной структуры ХСП составов $AsSe$ и As_3Se_2 такие же, как и для составов As_2Se_3 и As_2S_3 .

Из сравнительного анализа параметров атомной структуры ХСП можно заключить, что пленки, полученные разными метода-

ми, различаются параметрами ближнего и среднего порядков. Отметим, что различия в параметрах структуры ближнего порядка пленок не столь значительны, как различия в параметре среднего порядка L , и наблюдается следующая закономерность. У пленок всех исследованных составов, полученных методом ионно-плазменного распыления, параметр среднего порядка атомной структуры L имеет значения меньшие, чем у пленок, полученных вакуум-термическим методом. Меньшая протяженность областей среднего порядка структуры у ВЧ-пленок свидетельствует о большей степени разупорядоченности их структуры.

Условия конденсации атомов на подложку при получении пленок методом ионно-плазменного распыления являются существенно более неравновесными, чем при методе термического испарения в вакууме. Таким образом, при более неравновесных условиях формирования структурно-неупорядоченных пленок ХСП при переходе пар-твердая фаза получают пленки с большей степенью разупорядоченности структуры [187, 196].

2.4. Влияние внешних воздействий на атомную структуру пленок ХСП

Рассмотрим влияние отжига и облучения светом на атомную структуру пленок ХСП, полученных разными методами.

Пленки As_2Se_3 . Облучение аморфных пленок As_2Se_3 , полученных ТИ- и ВЧ-методами, проводилось освещением лампой накаливания, мощность которой составляла 150 Вт. Нагрев образца при этом исключался путем использования теплового фильтра. Световой фильтр подбирался с учетом полосы пропускания квантов света с энергией, соответствующей области фундаментального поглощения As_2Se_3 . Время экспозиции составляло 4 часа, что приводило к максимальному смещению края полосы фундаментального оптического поглощения.

Методом дифракции рентгеновских лучей исследована атомная структура свежеприготовленных, отожженных и облученных ТИ- и ВЧ-пленок As_2Se_3 [187, 205, 206]. На рисунке 30 приведены зависимости $I(2\theta)$ для пленок As_2Se_3 , приготовленных термическим испарением в вакууме.

Видно, что наиболее существенные изменения в спектре $I(2\theta)$ происходят в первом резком дифракционном пике, кото-

рый отдельно приведен на рисунке 31. Имеются различия в интенсивности пиков, их полуширине и положении. Отжиг свежеприготовленных ТИ-пленок приводит к уменьшению интенсивности первого дифракционного пика на 30%, а облучение – на 47%. Полуширина пиков при этом возрастает. Углы 2θ , при

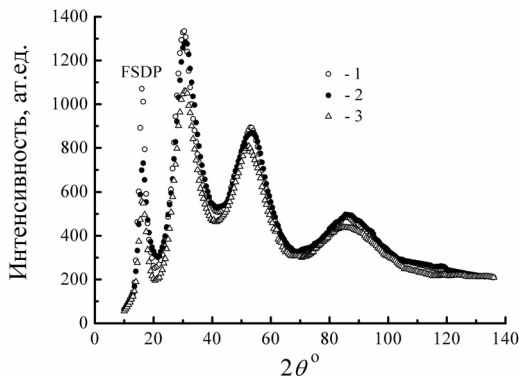


Рисунок 30 – Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от угла дифракции для свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ТИ-пленки As_2Se_3

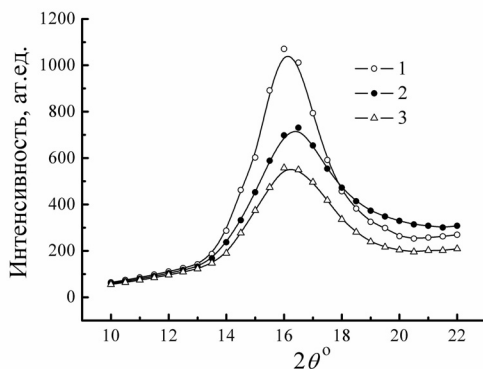


Рисунок 31 – FSDP свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ТИ-пленки As_2Se_3

которых наблюдаются первые дифракционные максимумы, составляют $16,1^\circ$, $16,4^\circ$ и $16,2^\circ$ в свежеприготовленных, отожженных и облученных ТИ-пленках, соответственно.

На рисунке 32 приведены кривые радиального распределения атомной плотности $\Phi(R)$ свежеприготовленных (1), отожженных (2) и облученных (3) ТИ-пленок As_2Se_3 (кривые 2 и 3 для наглядности смещены по оси ординат относительно кривой 1).

Из рисунка видно, что отжиг и облучение образцов не приводят к каким-либо изменениям радиального распределения атомной плотности в области первой координационной сферы.

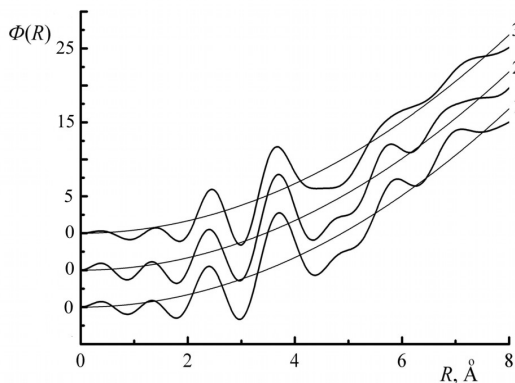


Рисунок 32 – Функции радиального распределения атомной плотности свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ТИ-пленки As_2Se_3

В пленках, подвергнутых облучению светом, изменения $\Phi(R)$ наблюдаются, начиная со второй координационной сферы и далее. Влияние отжига на $\Phi(R)$ становится заметным лишь в области четвертой и пятой координационных сфер, т.е. за пределами ближнего порядка атомной структуры.

Для сравнения в таблице 2.6 приведены параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры исследуемых ТИ-пленок As_2Se_3 . Можно видеть, что отжиг и облучение пленок не приводят к заметным изменениям параметров ближнего порядка, но существенно влияют на протяженность области среднего порядка L .

На рисунках 33 и 34 приведены спектральные зависимости интенсивности дифракции рентгеновских лучей и функция радиального распределения атомной плотности $\Phi(R)$ ВЧ-пленок As_2Se_3 .

Как видно из рисунка 33, влияние внешних воздействий на общий вид кривых дифракции рентгеновских лучей незначительно. Небольшое различие имеет место лишь в области первого резкого дифракционного максимума и при углах рассеяния 2θ , превышающих 100° . Незначительные изменения наблюдаются в радиальном распределении атомной плотности в области четвертой и пятой координационных сфер (рисунок 34).

Таблица 2.6

**Параметры ближнего и среднего порядков структуры
ТИ-пленок As_2Se_3 , подвергнутых облучению и отжигу [187]**

Метод приготовления	Метод внешнего воздействия	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Z_{As}	Z_{S}	$\varphi \pm \Delta\varphi$	$L, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
ТИ	свежая	2,35	3,71	3,4	2,3	$102^\circ \pm 27^\circ$	31	5,5
	отжиг	2,40	3,70	3,3	2,2	$101^\circ \pm 25^\circ$	22	5,5
	облучение	2,45	3,67	3,5	2,4	$97^\circ \pm 22^\circ$	18	5,4

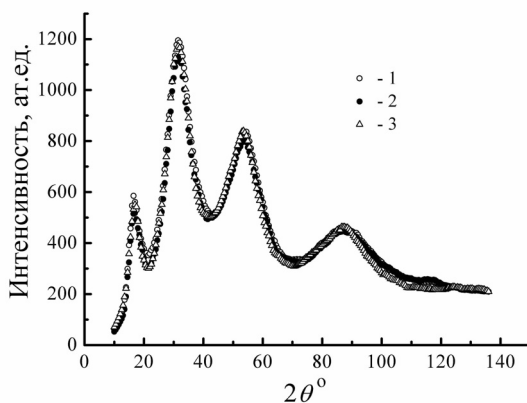


Рисунок 33 – Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от угла дифракции для свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ВЧ-пленки As_2Se_3

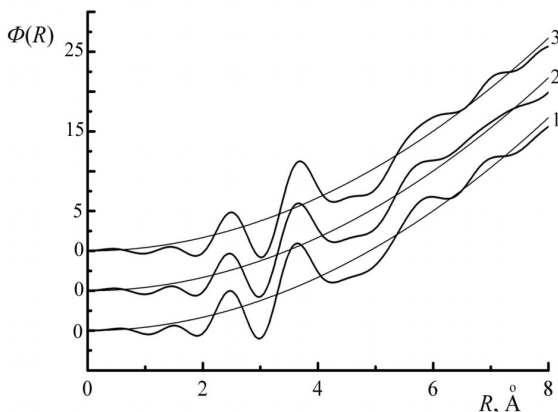


Рисунок 34 – Функции радиального распределения атомной плотности для свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ВЧ-пленки As_2S_3

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры для всех исследованных ВЧ-пленок приведены в таблице 2.7 [187]. Из таблицы видно, что в результате внешних воздействий происходят слабые изменения параметров ближнего и среднего порядков атомной структуры ВЧ-пленок.

Таблица 2.7

Параметры ближнего и среднего порядков структуры ВЧ-пленок As_2S_3 , подвергнутых облучению и отжигу

Метод приготовления	Метод внешнего воздействия	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Z_{As}	Z_S	$\varphi^\circ \pm \Delta\varphi^\circ$	$L, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
ВЧ	свежая	2,40	3,65	3,2	2,1	$99^\circ \pm 26^\circ$	13	5,4
	отжиг	2,39	3,67	3,2	2,1	$100^\circ \pm 25^\circ$	11	5,2
	облучение	2,42	3,66	3,2	2,1	$95^\circ \pm 23^\circ$	14	5,2

Пленки As_2S_3 . Результаты исследования влияния облучения и отжига на зависимость $I(2\theta)$ аморфных пленок As_2S_3 , приготовленных термическим испарением, приведены на рисунке 35 [187, 207]. Из рисунка видно, что кривые дифракции рентгеновских лучей у свежеприготовленных пленок отличаются от об-

лученных и отожженных пленок. Наиболее значительное различие наблюдается в первом резком дифракционном пике. У свежеприготовленных пленок FSDP более резкий (рисунок 36), и интенсивность его больше, чем у пленок, подвергнутых отжигу и облучению (на 39% и 43%, соответственно).

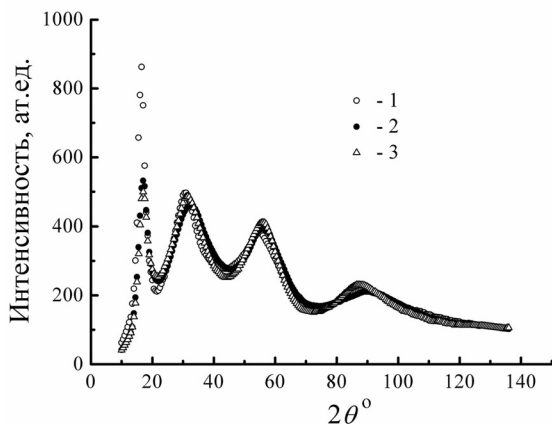


Рисунок 35 – Зависимости $I(2\theta^\circ)$ для свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ТИ-пленки As_2S_3

Угол 2θ , соответствующий максимуму FSDP, у свежеприготовленной пленки составляет $16,5^\circ$ ($S=1,17\text{\AA}^{-1}$). Отжиг и облучение пленок приводят к смещению положения FSDP на $0,5^\circ$.

На рисунке 37 приведены функции радиального распределения атомной плотности аморфных ТИ-пленок As_2S_3 , подвергнутых внешним воздействиям. Видно, что основное различие $\Phi(R)$ свежеприготовленных пленок от $\Phi(R)$ отожженных и облученных пленок проявляется в области второй и последующих координационных сферах.

Установленные параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры исследуемых пленок приведены в таблице 2.8.

Влияние отжига и облучения на зависимости $I(2\theta)$ и $\Phi(R)$ для ВЧ-пленок As_2S_3 показано на рисунках 38 и 39 [187, 207]. Параметры атомной структуры этих пленок приведены в таблице 2.8.

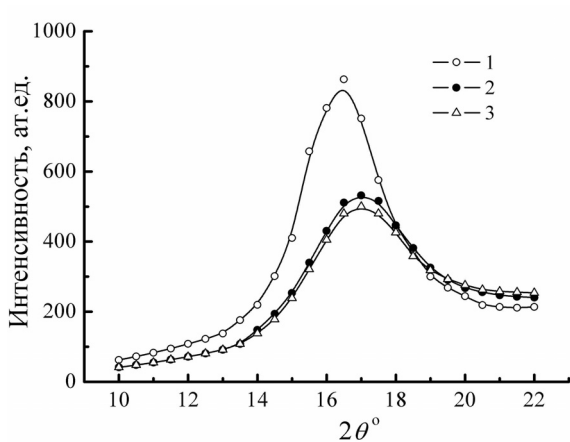


Рисунок 36 – FSDP свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ТИ-пленки As_2S_3

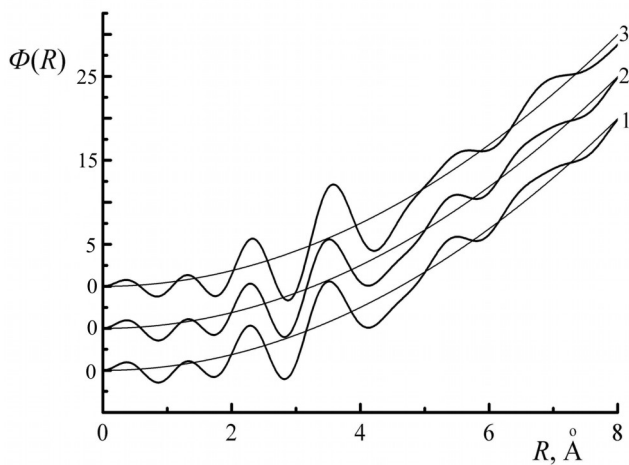


Рисунок 37 – Функции радиального распределения атомной плотности свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ТИ-пленки As_2S_3

Таблица 2.8

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры свежеприготовленных, подвергнутых термическому отжигу и облучению пленок As_2S_3 , приготовленных ТИ- и ВЧ-методами

Метод получения	Метод внешнего воздействия	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	Z_{As}	Z_S	$\varphi \pm \Delta\varphi$	$L, \text{Å}$	$d, \text{Å}$
ТИ	свежая	2,30	3,58	3,8	2,5	$103^\circ \pm 28^\circ$	38	5,4
	отжиг	2,29	3,52	3,6	2,4	$100^\circ \pm 26^\circ$	23	5,2
	облучение	2,36	3,59	3,9	2,6	$96^\circ \pm 23^\circ$	18	5,2
ВЧ	свежая	2,34	3,54	4,0	2,7	$98^\circ \pm 23^\circ$	14	5,2
	отжиг	2,35	3,54	3,9	2,6	$97^\circ \pm 24^\circ$	17	5,3
	облучение	2,35	3,53	3,8	2,5	$99^\circ \pm 27^\circ$	15	5,2

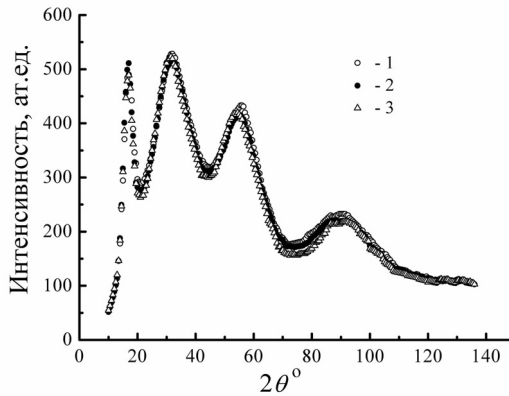


Рисунок 38 – Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от угла дифракции для свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ВЧ-пленки As_2S_3

Анализ приведенных данных показывает, что параметры атомной структуры свежеприготовленных ВЧ-пленок As_2S_3 в результате отжига и облучения практически не изменяются. Отжиг и облучение влияют на параметры ближнего и среднего порядка атомной структуры ТИ-пленок As_2S_3 . Отметим, что обнаруженные закономерности для ВЧ-пленок As_2Se_3 и As_2S_3 совпа-

дают. Это, по-видимому, обусловлено более жесткой структурой ВЧ-пленок исследуемых ХСП.

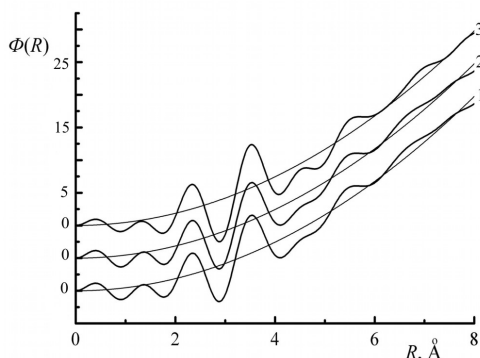
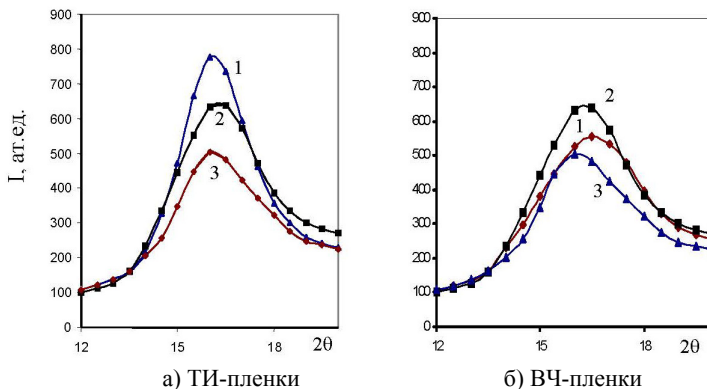


Рисунок 39 – Функции радиального распределения атомной плотности для свежеприготовленной (1), отожженной (2) и облученной (3) ВЧ-пленки As_2S_3

Пленки AsSe. Результаты исследований влияния облучения и отжига на FSDP аморфных пленок состава AsSe с избытком мышьяка, приготовленных ТИ- и ВЧ-методами, приведены на рисунке 40.



1 – свежеприготовленная, 2 – отожженная, 3 – облученная пленка

Рисунок 40 – Влияние облучения и отжига на FSDP пленок AsSe, полученных ТИ- (а) и ВЧ- (б) методами

В таблице 2.9 в сравнении приведены параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры свежеприготовленных, отожженных и облученных пленок. Можно видеть, что при облучении параметры ближнего порядка пленок изменяются незначительно по сравнению с изменениями параметра L .

Таблица 2.9

Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры свежеприготовленных (1), отожженных (2) и облученных (3) пленок AsSe

Метод получения	ТИ			ВЧ		
	1	2	3	1	2	3
$R_1, \text{Å}$	2,42	2,41	2,41	2,41	2,39	2,40
$R_2, \text{Å}$	3,71	3,71	3,70	3,67	3,70	3,69
$Z_{\text{As}}, Z_{\text{Se}}$	2,7	2,6	2,6	2,5	2,6	2,6
$L, \text{Å}$	31	26	20	18	20	16
$d, \text{Å}$	5,5	5,5	5,5	5,4	5,4	5,4

Анализ полученных результатов показывает, что атомная структура аморфных пленок, полученных ионно-плазменным высокочастотным распылением, является более жесткой по сравнению со структурой термонапыленных пленок. Это может быть связано как с существованием в матрице ВЧ-пленок новых структурных единиц, так и с образованием дополнительных межслоевых ковалентных связей по сравнению с цепочечно-слоистой структурой ТИ-пленок [207].

Таким образом, в результате внешних воздействий, таких как облучение светом и отжиг, наблюдаются изменения атомной структуры пленок, которые происходят, главным образом, на уровне среднего порядка. Причем, величина этих изменений возрастает с увеличением концентрации мышьяка в пленках по отношению к стехиометрическому соотношению и наиболее существенна в пленках, полученных термическим испарением. Кроме того, важным фактом является высокая реверсивность

процесса перестройки атомной структуры пленок, выявленная при многократном облучении и отжиге.

2.5. Изучение локальной структуры ХСП методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Локальный порядок атомной структуры некристаллических материалов характеризуется структурными единицами, формирующими их матрицу. Информацию об этих структурных единицах можно получить из спектров комбинационного рассеяния света (КРС).

Принцип комбинационного рассеяния света основан на регистрации фонованого спектра колебательных состояний молекул и межатомных взаимодействий, возникающего в результате поглощения фотона. Согласно квантовой теории, процесс КРС состоит из двух связанных между собой актов: поглощения первичного фотона с энергией $h\nu$ и испускания фотона с энергией $h\nu'$ (где $\nu' = \nu \pm \nu_i$), – происходящих в результате взаимодействия электронов молекулы с полем падающей световой волны. Молекула, находящаяся в невозбужденном состоянии, под действием кванта с энергией $h\nu$ через промежуточное электронное состояние, испуская квант $h(\nu - \nu_i)$, переходит в состояние с колебательной энергией $h\nu_i$. Этот процесс приводит к появлению в рассеянном свете стоксовой линии с частотой $(\nu - \nu_i)$. Если фотон поглощается системой, в которой уже возбуждены колебания, то после рассеяния система может перейти в нулевое состояние; при этом энергия рассеянного фотона превышает энергию поглощенного. Этот процесс приводит к появлению антистоксовой линии с частотой $(\nu + \nu_i)$.

Экспериментальные спектры КРС аморфного вещества отражают два важных результата:

а) спектр КРС аморфного вещества показывает весь колебательный энергетический диапазон, в то время как в соответствующем кристаллическом состоянии активны только оптические фононы в центре зоны Бриллюэна;

б) спектр КРС описывает основные черты плотности колебательных состояний аморфного вещества.

Для интерпретации колебательных спектров КРС ХСП обычно используют традиционный «молекулярный» подход,

преимущество которого по отношению к подходу, основанному на плотности колебательных состояний, показано Луковским и др. в [208, 209]. Поэтому спектры КРС рассмотрены с точки зрения спектров, полученных от основных молекулярных структурных единиц и межатомных связей, составляющих некристаллическую матрицу ХСП.

Исследования проводились с использованием рамановского спектрометра Perkin-Elmer Spectrum GX Raman FTIR Spectrometer в режиме регистрации обратного рассеяния под углом 180° . Разрешающая способность спектрометра составляла 8 см^{-1} . Для возбуждения колебательных мод использовалось вертикально поляризованное излучение лазера DPY Nd: YAG с длиной волны $1,064 \text{ мкм}$. Мощность лазерного излучения при исследовании пленок и стеклообразных образцов составляла $0,02$ и $(0,4 \div 0,7) \text{ Вт}$, соответственно. Погрешность в измерении частоты комбинационного рассеяния света составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

Для выявления влияния условий конденсации и отжига на локальную атомную структуру пленок были проведены детальные исследования главных пиков в спектрах КРС. Для анализа спектров применялось их разложение с использованием специальной программы OriginPro 7.0 на минимальное количество гауссовых кривых, при суммировании которых обеспечивалась максимальная аппроксимация с экспериментальными кривыми (совпадение составляло $0,999$).

Рассмотрим результаты исследований локального порядка атомной структуры стеклообразного селенида мышьяка и аморфных пленок, полученных ВЧ и ТИ методами [187, 210, 211]. На рисунке 41 приведен главный пик спектра КРС стеклообразного As_2Se_3 . Можно видеть, что данный пик асимметричен относительно положения максимума и имеет особенности, характерные для сложных пиков.

Разложение главного пика спектра КРС состоит из трех гауссовых кривых: главной кривой (главный пик) при 227 см^{-1} и двух дополнительных пиков с максимумами при 248 см^{-1} и 268 см^{-1} . Главный пик, по-видимому, обусловлен колебаниями основной структурной единицы – пирамиды AsSe_3 . Существование двух дополнительных гауссовых пиков в составе главного пика может быть обусловлено структурными единицами AsSe_3 ,

имеющими деформацию валентных углов и расстояний между атомами внутри самой структурной единицы.

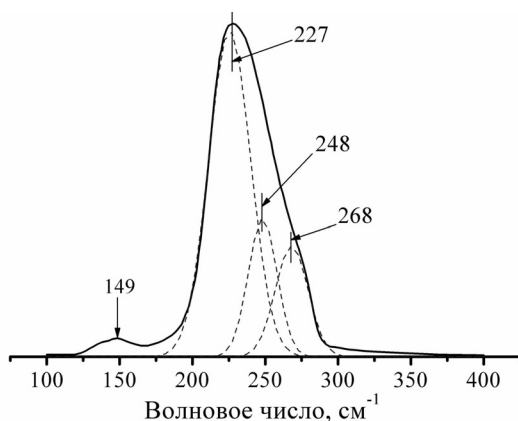


Рисунок 41 – Спектр КРС стеклообразного As₂Se₃

На рисунке 42 показаны спектры КРС ТИ-пленок As₂Se₃ до и после отжига [187, 210].

У свежеприготовленных образцов главный пик с максимумом при 222 см⁻¹ сильно размыт, и он имеет явно выраженную особенность вблизи 250 см⁻¹. Отжиг пленок приводит к тому, что этот пик в спектре КРС становится более симметричным (с максимумом при 227 см⁻¹), и полуширина его уменьшается.

Главный пик в спектрах КРС исследуемых ТИ-пленок, также как и для стеклообразного As₂Se₃, является сложным и разлагается на составляющие пики, что может быть связано со спецификой ближнего порядка. Можно полагать, что ближний порядок в свежеприготовленных пленках сформирован двумя метастабильными структурными единицами, которые отличаются от главной структурной единицы AsSe₃. Их наличие проявляется в спектре КРС при 217 см⁻¹ и 237 см⁻¹. Отжиг ТИ-пленок приводит к преобразованию этих структурных единиц в основную структурную единицу AsSe₃, которая обуславливает в спектре пик с максимумом при 227 см⁻¹. Важно отметить, что главный пик спектра отожженной ТИ-пленки по своим параметрам близок к

главному пику спектра стеклообразного As_2Se_3 . Таким образом, отжиг стабилизирует структуру ТИ-пленки.

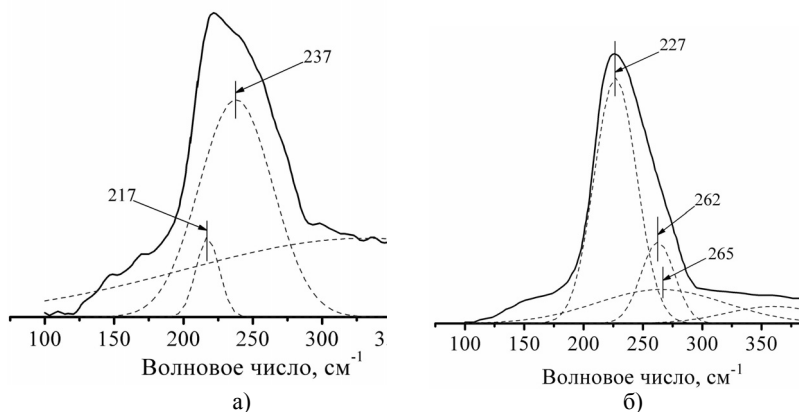


Рисунок 42 – Спектры КРС свежеприготовленных (а) и отожженных (б) ТИ-пленок As_2Se_3

Рассмотрим главные пики в спектрах комбинационного рассеяния света свежеприготовленных и отожженных аморфных пленок As_2Se_3 , полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением. На рисунке 43 (а) приведен главный пик в спектре КРС свежеприготовленных ВЧ-пленок. Из рисунка видно, что этот пик расположен при 219 см^{-1} и имеет явно выраженный изгиб при 250 см^{-1} . Разложение показывает, что главный пик спектра КРС свежеприготовленных ВЧ-пленок состоит из двух гауссовых кривых с максимумами при 217 см^{-1} и 234 см^{-1} .

Отжиг ВЧ-пленок (рисунок 43, б) не приводит к смещению главного пика, но в длинноволновой области спектра появляется дополнительный пик при 165 см^{-1} . При этом необходимо отметить, что амплитуда гауссова распределения главного пика при 217 см^{-1} в отожженных аморфных ВЧ-пленках намного больше, чем амплитуда пика у свежеприготовленных ВЧ-пленок.

Максимум главного пика в спектре отожженных ВЧ-пленок (рисунок 43, б) смещен в длинноволновую область спектра на 8 см^{-1} по отношению к положению максимумов аналогичного главного пика в спектре стеклообразного As_2Se_3 и отожженных ТИ-пленок As_2Se_3 . Это позволяет предположить, что структур-

ная единица, характеризующая ближний порядок в ВЧ-пленках As_2Se_3 , отличается от структурной единицы стеклообразного As_2Se_3 и ТИ-пленок As_2Se_3 .

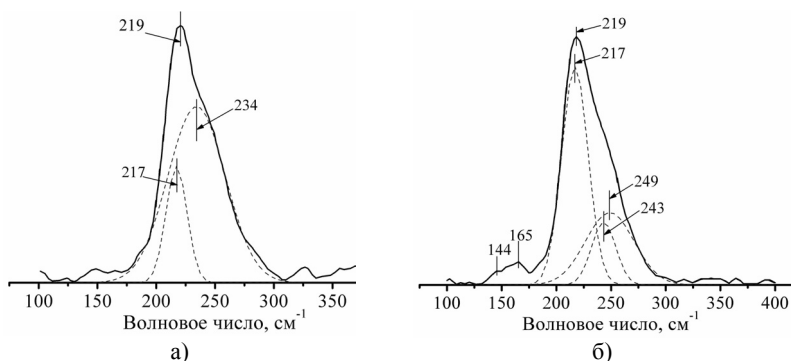


Рисунок 43 – Спектры КРС свежеприготовленных (а) и отожженных (б) ВЧ-пленок As_2Se_3

Рассмотрим локальный порядок атомной структуры стеклообразного сульфида мышьяка и его аморфных пленок, полученных ТИ и ВЧ методами [187, 212]. На рисунке 44 приведен спектр КРС в области главного пика стеклообразного As_2S_3 . Можно видеть, что в спектре, наряду с главным пиком с максимумом при 340 см^{-1} , имеется дополнительный пик сложной формы и меньшей интенсивности при 188 см^{-1} с особенностью при 157 см^{-1} . Разложение главного пика показывает, что он включает в себя три гауссовых кривых. Максимум главной кривой находится при 340 см^{-1} , и два пика меньшей интенсивности имеют максимумы при 310 см^{-1} и 388 см^{-1} . Другой пик спектра КРС стеклообразного As_2S_3 с максимумом при 188 см^{-1} также содержит в себе три гауссовых кривых, максимумы которых находятся при 157 см^{-1} , 188 см^{-1} и 229 см^{-1} .

На рисунке 45 приведены главные пики спектров комбинационного рассеяния света свежеприготовленных и отожженных аморфных ТИ-пленок As_2S_3 . Как видно из рисунка 45 (а), у свежеприготовленных ТИ-пленок спектр КРС в области от 100 см^{-1} до 550 см^{-1} имеет главный пик с максимумом при 342 см^{-1} и ряд дополнительных пиков незначительной интенсивности с максимумами, находящимися в длинноволновой области спектра от

100 см^{-1} до 250 см^{-1} . Форма главного пика достаточно сложная, и на нем имеется дополнительный максимум при 359 см^{-1} .

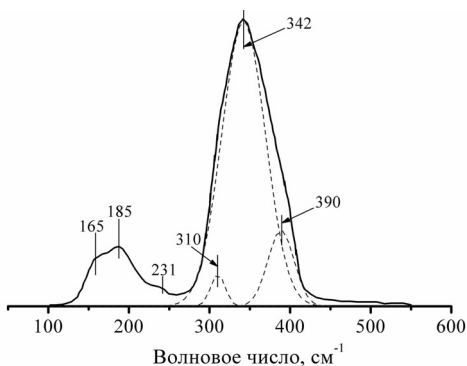


Рисунок 44 – Спектр КРС стеклообразного As_2S_3

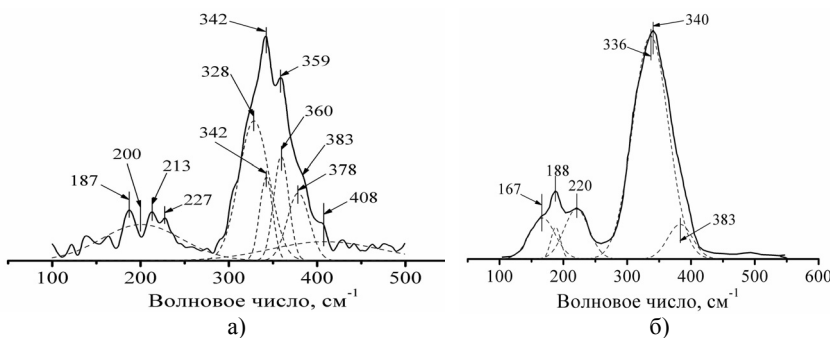


Рисунок 45 – Спектры КРС свежеприготовленной (а) и отожженной (б) ТИ-пленки As_2S_3

Главный пик спектра КРС, как видно из рисунка 45, а, можно аппроксимировать пятью гауссовыми кривыми с максимумами при 328, 342, 360, 378 и 408 см^{-1} .

Спектр КРС отожженных ТИ-пленок As_2S_3 (рисунок 45, б) в области главного пика характеризуется одним основным пиком при 340 см^{-1} и дополнительным пиком сложной формы в более длинноволновой области спектра, имеющим два максимума при 188 см^{-1} и 220 см^{-1} с характерным изгибом при 167 см^{-1} . Разло-

жение показывает, что главный пик можно описать двумя гауссовыми кривыми. Интенсивность первой кривой при 336 см^{-1} намного превышает интенсивность второй кривой с максимумом при 383 см^{-1} . Сложный дополнительный пик разлагается на три гауссова распределения с максимумами при 167 см^{-1} , 188 см^{-1} и 220 см^{-1} .

Следует отметить, что спектры КРС стеклообразного As_2S_3 и отожженных ТИ-пленок имеют много общего. В этих спектрах присутствуют широкий интенсивный главный пик при $\sim 340 \text{ см}^{-1}$ и гораздо более слабые по интенсивности дополнительные пики в интервале от 100 до 250 см^{-1} . Форма и положение главных пиков в сравниваемых спектрах КРС практически совпадают.

Спектр комбинационного рассеяния света отожженных ВЧ-пленок существенно отличается от спектра стеклообразного As_2S_3 и отожженных ТИ-пленок, и он имеет значительно более сложный вид [187, 200, 212]. Главный пик в спектре КРС свежеприготовленных ВЧ-пленок (рисунок 46, а) имеет два хорошо выраженных максимума при 342 см^{-1} и 361 см^{-1} . Помимо этого в спектре имеются две группы дополнительных пиков, расположенных по обе стороны от главного пика. Первая группа дополнительных пиков, также как и у стеклообразного As_2S_3 и ТИ-пленок, находится в интервале от 100 до 250 см^{-1} . Однако интенсивность этих пиков гораздо больше, чем у стеклообразного As_2S_3 и ТИ-пленок, и они имеют большее разрешение. Вторая группа дополнительных пиков, имеющих намного меньшую интенсивность, находится в области от 420 см^{-1} до 550 см^{-1} .

Разложение спектра КРС свежеприготовленных ВЧ-пленок As_2S_3 (рисунок 46, а) показало, что основной пик аппроксимируется семью гауссовыми распределениями, отличающимися амплитудой и полушириной пиков. Дополнительные пики в длинноволновой части спектра раскладываются на пять гауссовых распределений, также имеющих разную амплитуду и полуширину.

На рисунке 46 (б), приведен спектр КРС отожженных аморфных ВЧ-пленок [187, 200, 212]. Как видно из рисунка, максимум широкого главного пика расположен при 340 см^{-1} , и он имеет изгиб при 355 см^{-1} . Дополнительные пики в низкочастотной области спектра КРС в результате отжига принимают бо-

лее четкую форму. Их максимумы расположены при 160 см^{-1} , 186 см^{-1} и 223 см^{-1} .

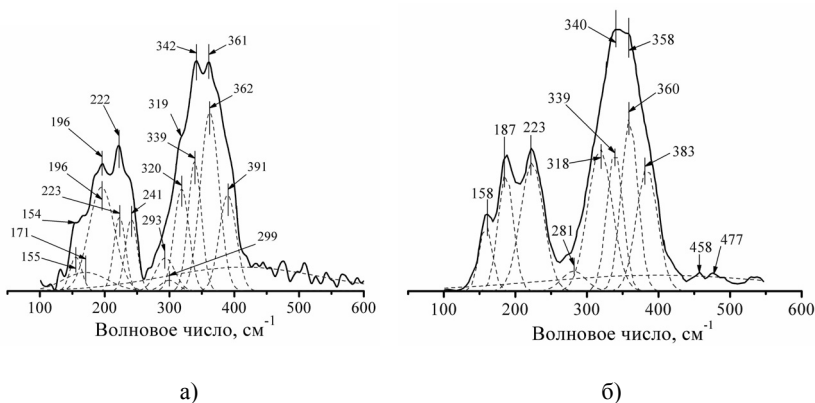


Рисунок 46 – Спектры КРС свежеприготовленных (а) и отожженных (б) ВЧ-пленок As_2S_3

Разложение показывает, что у отожженных ВЧ-пленок основной пик аппроксимируется примерно одинаковыми по амплитуде четырьмя гауссовыми распределениями и двумя пиками с незначительной интенсивностью. Дополнительные пики, расположенные в длинноволновой области спектра, разлагаются на три гауссовых кривых.

Обратимся к группам дополнительных пиков в спектре ВЧ-пленки. Основываясь на спектрах комбинационного рассеяния света в стеклах системы As-S с избытком мышьяка и серы по отношению к стехиометрическому составу, приведенных в [5, 6], можно заключить следующее. Первая группа пиков в спектре КРС, расположенная в интервале от 100 до 250 см^{-1} , обусловлена связями As-As. Как следует из наших данных, концентрация этих связей в ВЧ-пленках As_2S_3 существенно больше, чем в стекле и ТИ-пленках. Вторая группа пиков в интервале от 550 до 440 см^{-1} , которая практически не наблюдается в спектрах стекла и ТИ-пленок, обусловлена связями S-S [213].

Таким образом, спектры КРС отожженных ВЧ-пленок As_2Se_3 и As_2S_3 в области главного пика являются существенно более сложными, чем спектры КРС стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 и отожженных ТИ-пленок этих НП. Это может быть обусловлено

присутствием в матрице этих пленок, помимо основной структурной единицы AsSe_3 (AsS_3), дополнительных структурных единиц.

Из-за сложной формы пиков в спектрах ВЧ-пленок As_2Se_3 и As_2S_3 для идентификации структурных единиц, формирующих матрицу этих пленок, были исследованы спектры КРС поликристаллов аурипигмента (As_2S_3) и реальгара (As_4S_4) [187, 200].

Спектры комбинационного рассеяния света поликристаллических аурипигмента и реальгара показаны на рисунке 47.

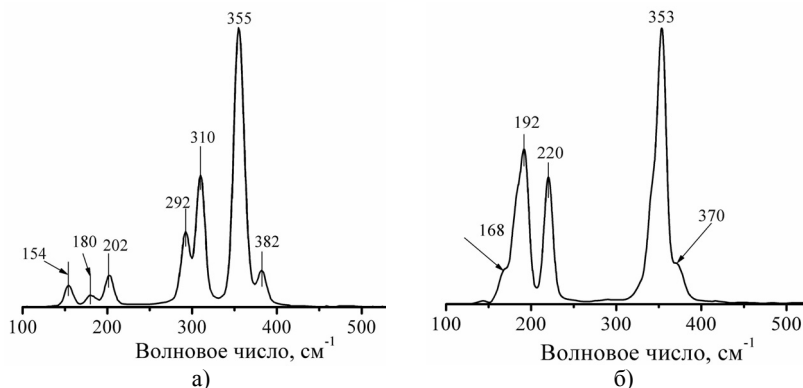


Рисунок 47 – Спектры КРС поликристаллических аурипигмента As_2S_3 (а) и реальгара As_4S_4 (б)

Как видно из рисунка 47 (а), спектр аурипигмента характеризуется одним острым пиком при 355 см^{-1} и целым рядом пиков различной интенсивности в низкочастотной области спектра с максимумами при 154, 180, 202, 292 и 310 см^{-1} . Кроме того, рядом с главным пиком в высокочастотной части спектра имеется пик при 382 см^{-1} .

Спектр КРС поликристалла реальгара (рисунок 47, б) состоит из трех основных острых пиков с максимумами, расположенными при 192, 220 и 353 см^{-1} .

Анализ показывает, что спектр КРС отожженной ВЧ-пленки As_2S_3 содержит все особенности спектра КРС реальгара (рисунок 47, б), основной структурной единицей которого является молекула As_4S_4 . Отсюда следует, что As_4S_4 является одной из дополнительных структурных единиц матрицы отожженной ВЧ-

пленки As_2S_3 , влияющей на формирование ближнего порядка атомной структуры.

В результате исследования локальной структуры монокристаллических образцов и пленок ХСП состава с избытком мышьяка As_3Se_2 методом комбинационного рассеяния света было установлено [204, 210, 214], что особенности в спектрах КРС исследуемых образцов наблюдаются в интервале от 100 до 350 cm^{-1} . Эти спектры для стеклообразного и свежеприготовленных и отожженных ТИ- и ВЧ-пленок приведены на рисунках 48-50. Можно видеть, что спектры КРС имеют сложный вид и для ТИ- и ВЧ-пленок существенно отличаются.

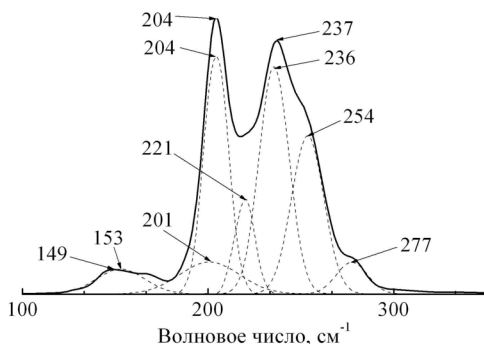


Рисунок 48 – Спектр комбинационного рассеяния света стеклообразного As_3Se_2

Отжиг существенно изменяет локальную структуру пленок As_3Se_2 , что более ярко проявляется в пленках, полученных термическим испарением в вакууме, то есть ВЧ-пленки имеют более жесткую структуру. Этот вывод согласуется с результатами по влиянию отжига на параметр среднего порядка атомной структуры пленок L .

Спектры стеклообразного As_3Se_2 и ТИ-пленок этого состава имеют общие особенности. Они характеризуются наличием двух основных пиков, расположенных у стекла данными [6]. У ТИ-пленок эти пики расположены при 204 и 234 cm^{-1} . Отметим, что соотношение интенсивностей этих пиков зависит от режимов испарения и отжига ТИ-пленок.

Спектр ВЧ-пленок As_3Se_2 существенно отличается от спектра стеклообразного As_3Se_2 и ТИ-пленок. Он характеризуется одним основным пиком, который расположен при 219 см^{-1} , заметным плечом при 237 см^{-1} и рядом дополнительных пиков с гораздо меньшей интенсивностью.

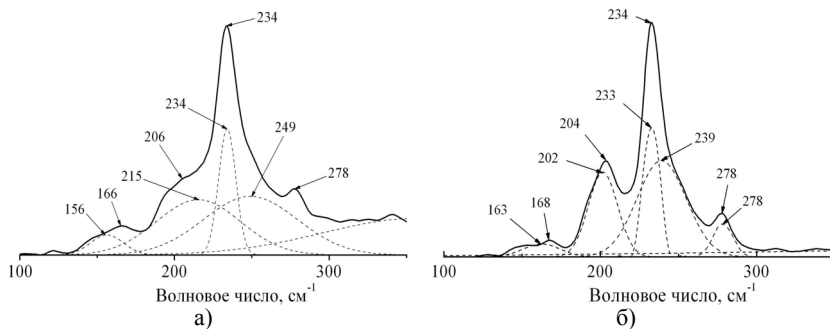


Рисунок 49 – Спектры комбинационного рассеяния света свежеприготовленных (а) и отожженных (б) ТИ-пленок As_3Se_2

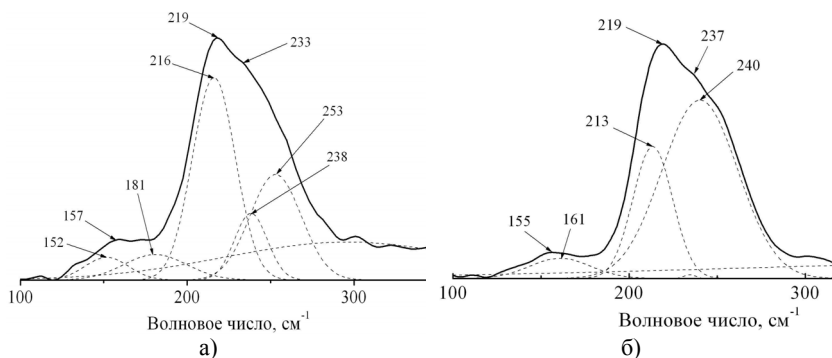


Рисунок 50 – Спектры комбинационного рассеяния света свежеприготовленных (а) и отожженных (б) ВЧ-пленок As_3Se_2

Известно, что спектры КРС стеклообразного As_3Se_2 интерпретируются наличием в их матрице структурных единиц

$\text{As}(\text{Se}_2\text{As})_{1/2}$ и $\text{As}(\text{As}_2\text{Se})_{1/2}$, а также структурных единиц аморфного мышьяка [6]. Спектры КРС ТИ-пленок и стеклообразного As_3Se_2 имеют много общего. Это свидетельствует о том, что указанные структурные единицы в стеклообразном As_3Se_2 присущи и матрице ТИ-пленок.

Анализ спектров КРС ТИ- и ВЧ-пленок As_3Se_2 позволяет заключить, что матрица ВЧ-пленок содержит, помимо структурных единиц, присущих матрице ТИ-пленок, и другие структурные единицы.

Отметим, что аналогичные закономерности в спектрах КРС наблюдаются для монолитных образцов, ТИ- и ВЧ-пленок состава AsSe .

2.6. Исследование локальной структуры ХСП составов As_2Se_3 и As_2S_3 методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов

Сложная структура пиков в спектрах КРС ХСП свидетельствует в пользу нового подхода к описанию структурной специфики их аморфной фазы с позиций наногетероморфизма [62, 63]. Термин «наногетероморфизм» предполагает сосуществование в некристаллической матрице нескольких (множества) структурных элементов наноразмерного масштаба, отличающихся ближним и средним порядком в расположении атомов, и не имеющих дальнего порядка [64]. Причем структура матрицы некристаллического материала определяется концентрационным соотношением различных полиморфных модификаций кристаллических аналогов, присущих данному материалу, и зависящим от состояния исходного вещества, условий получения и внешних воздействий. То есть, «наногетероморфизм» должен быть более ярко выражен в тех некристаллических материалах, у которых в кристаллическом состоянии существует наибольшее число полиморфных модификаций.

Каждая некристаллическая полиморфная модификация должна характеризоваться некой своей средней энергией связи с соответствующими температурами размягчения и испарения. Эти особенности локальной (молекулярной) структуры ХСП могут быть выявлены методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов высокого разрешения при

деструкции сложной структуры ХСП при нагревании до температуры, превышающей температуру испарения.

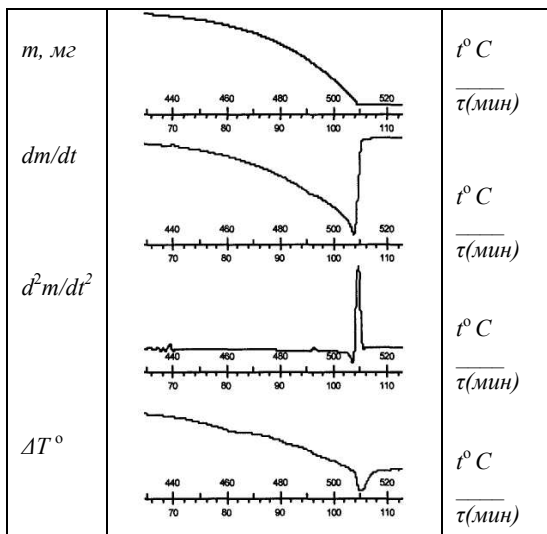
Для проверки этого предположения исходные синтезы ХСП и отожженные ТИ- и ВЧ-пленки составов As_2S_3 и As_2Se_3 были исследованы методами одновременного термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов (SDTA) [199, 215-218].

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ структуры проводился на установке SDTA Mettler Toledo с применением программного обеспечения Star SW 7.01, которое позволяет анализировать первую и вторую производную спектров ТГА. Исследовались образцы в виде порошков массой 8-10 мг, приготовленных из массивных образцов и пленок. Скорость нагрева составляла 2 градуса в минуту, погрешности в определении массы образцов и их температуры при регистрации спектров ТГА и ДТА не превышали $\pm 0,1$ мкг и $\pm 0,5^\circ C$, соответственно.

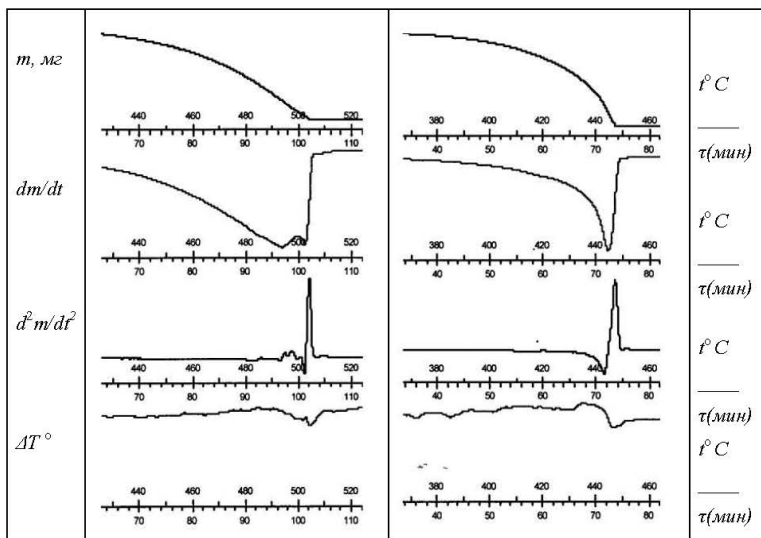
На рисунках 51 и 52 показаны результаты ТГА и ДТА исследований: зависимость массы образцов от температуры нагрева $m = f(t)$, первая (dm/dt) и вторая (d^2m/dt^2) производные от зависимости $m = f(t)$ по температуре, а также спектры ДТА ($\Delta T = f(t)$).

Из этих рисунков следует, что наиболее существенные отличия в спектрах ТГА и ДТА наблюдаются для ТИ- и ВЧ-пленок состава As_2S_3 . Из анализа спектров ТГА и ДТА ХСП состава As_2Se_3 следует, что их молекулярная структура характеризуется основной структурной единицей и, как минимум, одной дополнительной.

Спектры ТГА и ДТА монолитных образцов и пленок состава As_2S_3 являются более сложными по сравнению с аналогичными спектрами состава As_2Se_3 [218]. Так, например, зависимость d^2m/dt^2 от t у ТИ-пленок α - As_2S_3 (рисунок 52) в интервале температур размягчения и испарения характеризуется двумя максимумами (основным и дополнительным) и двумя минимумами (основным и дополнительным). Эти результаты хорошо согласуются со спектрами ДТА, на которых в этом температурном интервале наблюдаются особенности в виде «плеча», расположенного от 456 до 462 $^\circ C$, и максимума при 464 $^\circ C$.



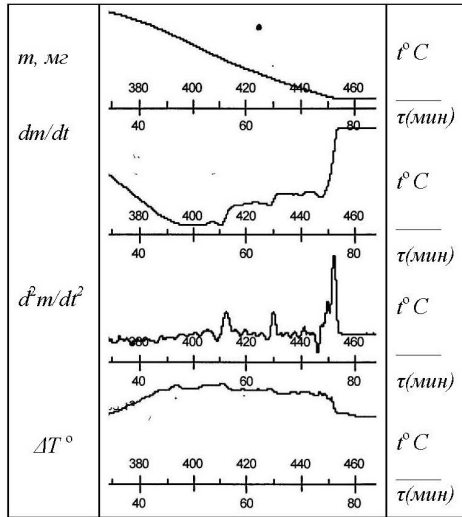
а) стеклообразный As_2Se_3



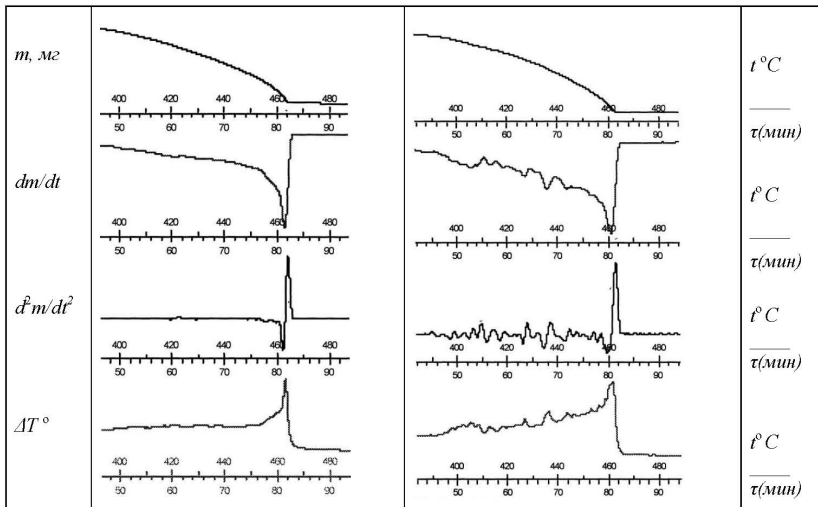
б) ТИ-пленки As_2Se_3

в) ВЧ-пленки As_2Se_3

Рисунок 51 – Спектры ТГА и ДТА стеклообразного (а), ТИ- (б) и ВЧ- (в) пленок As_2Se_3



а) стеклообразный As_2S_3



б) ТИ-пленки $a-As_2S_3$

в) ВЧ-пленки $a-As_2S_3$

Рисунок 52 – Спектры ТГА и ДТА стеклообразного (а), ТИ- (б) и ВЧ- (в) аморфных пленок As_2S_3

Спектры ТГА (dm/dt и d^2m/dt^2) и ДТА ВЧ-пленок As_2S_3 имеют существенно более сложную структуру по сравнению со спектрами ТИ-пленок и характеризуются основным максимумом при температуре $461^\circ C$ и группой дополнительных пиков, расположенных в температурных интервалах от 399 до $412^\circ C$, от 424 до $431^\circ C$ и от 435 до $446^\circ C$. Исходя из этих данных можно заключить, что молекулярная структура ВЧ-пленок As_2S_3 характеризуется основной и, как минимум, тремя дополнительными структурными единицами, т.е. является более сложной и разупорядоченной по сравнению с ТИ-пленками этого же состава. Результаты по молекулярной структуре изучаемых ХСП, полученных методами ТГА и ДТА, коррелируют с данными по структуре, полученными методом КРС.

Важно отметить, что ВЧ-пленки имеют более низкую температуру размягчения по сравнению с монокристаллическими образцами и ТИ-пленками того же состава, что также свидетельствует в пользу концепции «наногетероморфизма» [62].

Таким образом, исследование структуры пленок методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов показывает, что локальная структура ВЧ-пленок является более сложной, что коррелирует с результатами КРС. Структура пленок ХСП хорошо описывается с позиций наногетероморфизма, который более ярко выражен в ВЧ-пленках.

2.7. Особенности структуры аморфных пленок ХСП, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления

Приведенные результаты структурных исследований свидетельствуют об отличиях локальной и атомной структуры аморфных пленок ХСП, приготовленных ВЧ методом, от структуры пленок, приготовленных ТИ методом. Эти отличия заключаются в том, что ВЧ-пленки имеют меньшую протяженность областей среднего порядка, т.е. имеют более разупорядоченную структуру. Из исследования фото- и термостимулированных изменений структуры следует, что структура ВЧ-пленок является более жесткой. Кроме того, она является более сложной, поскольку она сформиро-

вана большим числом структурных единиц, чем у ТИ-пленок, и наногетероморфизм в этих пленках более выражен.

Выявленные особенности атомной структуры пленок, полученных ионным распылением, объясняются существенными различиями, как в условиях парообразования, так и в условиях осаждения и роста пленок на подложке. При ионном распылении ХСП в составе конденсирующегося пара присутствуют ионы, и доля одиночных атомов и молекулярных комплексов с малым числом атомов выше, чем при термическом испарении. Кроме того, высокоэнергетическая часть атомов и мелких атомных комплексов, образующихся при распылении мишени, может имплантироваться в приповерхностную область растущей пленки, нарушая тем самым корреляцию в расположении атомов и уменьшая протяженность области среднего порядка, образуя новые структурные единицы, гомополярные и межслоевые ковалентные связи. Определенный вклад в формирование структуры ВЧ-пленок может вносить также и засветка пленок излучением плазмы в процессе их роста.

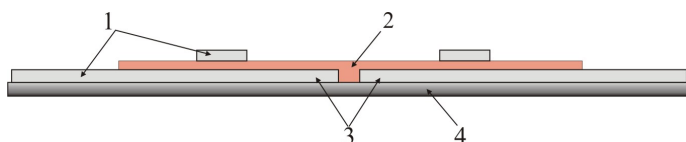
Из сравнительного анализа результатов изучения атомной и локальной структуры аморфных пленок ХСП следует, что пленки, полученные ионно-плазменным распылением, находятся в метастабильном структурном состоянии, отличающемся от состояния, характерного для аморфной матрицы ТИ-пленок. Таким образом, использование метода ионно-плазменного ВЧ распыления для получения аморфных пленок низкокоординированных мышьякосодержащих ХСП приводит к их структурной модификации [219].

Полученные результаты являются важными для развития фундаментальных представлений о процессах структурообразования некристаллических материалов и открывают новые возможности получения пленок некристаллических полупроводниковых материалов с разной степенью упорядоченности структуры и возможности управления их электронными свойствами.

Глава 3 ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В данной главе в сравнении приводятся и обсуждаются экспериментальные результаты исследования температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$, оптической ширины запрещенной зоны E_g , характеристик стационарной фотопроводимости σ_ϕ и процессов дрейфа неравновесных носителей заряда в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП, т.е. пленках, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления, и в пленках, полученных термическим испарением в вакууме. Объектами исследования являлись пленки ХСП стехиометрических составов – As_2Se_3 и As_2S_3 , а также пленочные образцы ХСП составов с избытком мышьяка – $AsSe$, As_3Se_2 , As_7Se_3 и селена – As_2Se_8 .

Электрические свойства пленок исследовались на образцах как планарной, так и «сэндвич»-структуры, сформированных на полиимидной пленке «каптон» с удельным сопротивлением $\sim 10^{17}$ Ом·см [220]. Геометрия образцов приведена на рисунке 53.



1 – расположение электродов в образцах сэндвич-структуры, 2 – аморфная пленка полупроводника, 3 – расположение электродов в образцах планарной конфигурации, 4 – подложка

Рисунок 53 – Геометрия образцов для изучения электронных свойств

Для исследования оптических свойств пленки ХСП осаждались на полированные стеклянные подложки.

Электрические и фотоэлектрические свойства пленок исследовались на установке, блок-схема которой приведена на рисунке 54 [187]. Она включает электрическую измерительную часть, оптическую часть и блок управления температурой. Поскольку образцы исследуемых материалов являются высокоомными, осуществлялось экранирование и хорошее заземление всей измерительной системы. Для измерения малых токов (до 10^{-14} А) использовался универсальный электрометрический усилитель В7Э-42.

Температура образцов регистрировалась термопарой медь-константан. Скорость нагрева образцов в процессе измерений составляла 2 град/мин.

Оптическая часть установки состоит из источника света, монохроматора МДР-3 с диапазоном длин волн от 0,2 до 2,2 мкм, систем линз и теплового фильтра.

Исследования проводимости и фотопроводимости проводились на постоянном токе при напряженности электрического поля $\leq 10^4$ В/см на образцах с планарной и «сэндвич» геометрией электродов из алюминия. Вольт-амперные характеристики исследуемых образцов в полях напряженностью от 10^3 до 10^4 В/см были линейны.

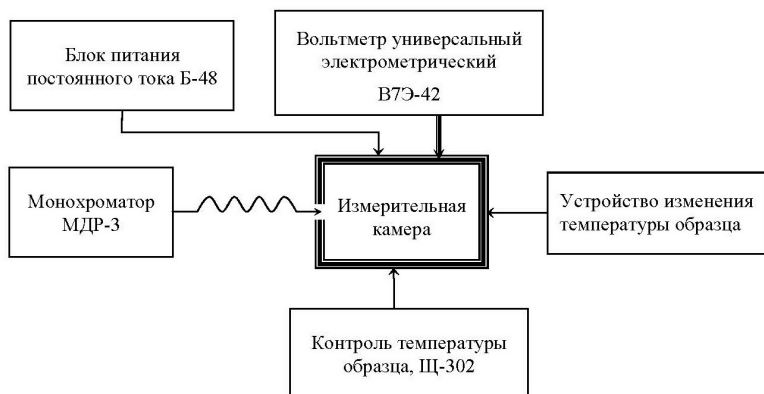


Рисунок 54 – Блок-схема установки для измерения электрических и фотоэлектрических свойств НП

Оптическая ширина запрещенной зоны определялась с помощью стандартных методов, используемых при изучении ХСП [4, 7]. Регистрация оптических спектров пленок осуществлялась спектрофотометром СФ-2000. В области фундаментального поглощения при известных значениях толщины пленок l и измеренных спектральных зависимостях коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ рассчитывались спектральные зависимости коэффициентов поглощения α

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln \frac{T(\lambda)}{(1-R)^2}.$$

Для стабилизации структуры и свойств свежеприготовленные пленки перед измерениями отжигались при температуре, близкой к температуре размягчения, в течение 30 мин.

Погрешности основных полупроводниковых параметров исследуемых пленок определялись разбросом их значений от образца к образцу и составляли для проводимости ($\Delta\sigma$) половину порядка величины, для энергии активации проводимости (ΔE_σ) и оптической ширины запрещенной зоны (ΔE_g) $\pm 0,02$ эВ и $\pm 0,01$ эВ, соответственно.

3.1. Электрические и оптические свойства аморфных пленок ХСП системы As-Se и состава As₂S₃

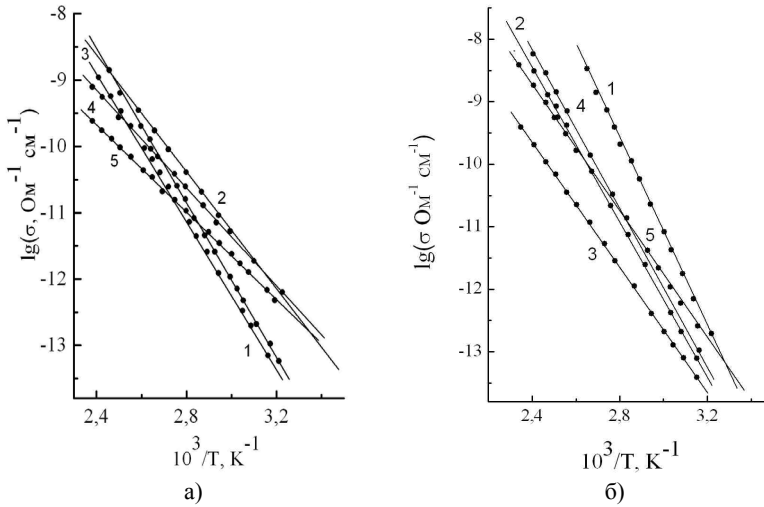
На рисунках 55 и 56 приведены температурные зависимости темновой проводимости в интервале температур 300-440 K отожженных пленок системы As-Se и состава As₂S₃, полученных методами ионно-плазменного высокочастотного распыления и термического испарения в вакууме. Образцы имели планарную конфигурацию расположения электродов.

Как видно из рисунков, температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ пленочных образцов ХСП различных составов, полученных обоими методами, в исследуемом интервале температур хорошо описывается экспоненциальной зависимостью

$$\sigma = C \exp(-E_\sigma/kT). \quad (3.1)$$

Значения проводимости σ при $T=300$ K, энергии активации проводимости E_σ , предэкспоненциального множителя C , рассчитан-

ные из температурной зависимости проводимости, для ВЧ- и ТИ-пленок приведены в таблице 3.1.



1 – As_2Se_8 , 2 – As_2Se_3 , 3 – AsSe , 4 – As_3Se_2 и 5 – As_7Se_3

Рисунок 55 – Температурная зависимость проводимости ТИ- (а) и ВЧ- (б) пленок ХСП системы As-Se

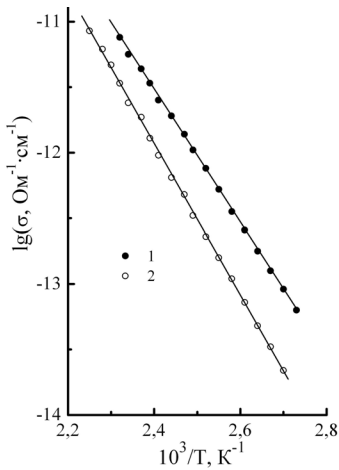
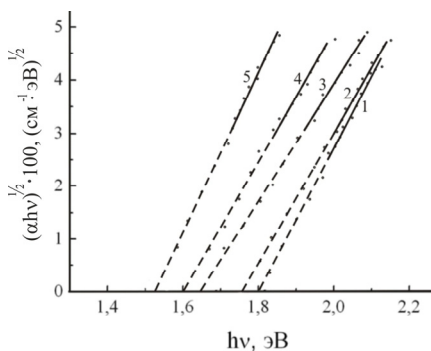


Рисунок 56 – Температурная зависимость проводимости пленок As_2S_3 , полученных ТИ- (1) и ВЧ- (2) методами

Отметим, что в результате отжига свежеприготовленных ВЧ- и ТИ-пленок происходит уменьшение их проводимости в пределах порядка величины и увеличение энергии активации проводимости.

Зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} - f(h\nu)$, полученные на основе спектральных характеристик поглощения света для ВЧ- и ТИ-пленок системы As-Se и состава As_2S_3 , показаны на рисунках 57 – 59. Можно видеть, что для пленок всех изучаемых составов ХСП в области значений коэффициента поглощения $\alpha \geq 10^3 \text{ см}^{-1}$ хорошо выполняется квадратичный закон поглощения $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g)$. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок, полученная путем экстраполяции прямолинейных участков кривых до пересечения с осью энергий ($h\nu$), приведена в таблице 3.1.

На рисунке 60 (а) представлены зависимости темновой проводимости пленок при $T = 300 \text{ K}$ (σ_k) от процентного содержания мышьяка для ВЧ- (кривая 1) и ТИ-пленок (кривая 2) [196, 217, 221, 222], а также литературные данные для концентрационной зависимости проводимости массивных образцов ХСП с содержанием мышьяка от 30 до 50 ат.% (кривая 3) [223].

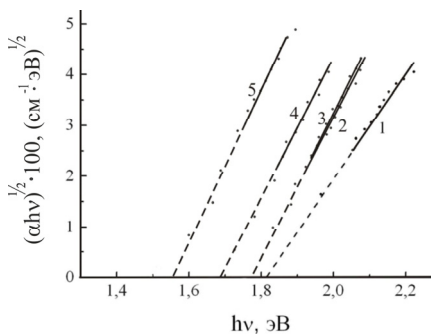


1 – As_2Se_8 , 2 – As_2Se_3 , 3 – AsSe , 4 – As_3Se_2 и 5 – As_7Se_3

Рисунок 57 – Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения ВЧ-пленок ХСП системы As-Se в области края фундаментального поглощения

Из рисунка видно, что проводимость ВЧ-пленок во всем интервале изменения концентрации мышьяка от 20 до 70 ат. % имеет значения меньше, чем у ТИ-пленок и массивных образ-

цов. В целом, вид концентрационной зависимости проводимости для ВЧ- и ТИ-пленок имеет общие закономерности.



1 – As_2Se_8 , 2 – As_2Se_3 , 3 – AsSe , 4 – As_3Se_2 и 5 – As_7Se_3

Рисунок 58 – Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения ТИ-пленок ХСП системы As-Se в области края фундаментального поглощения

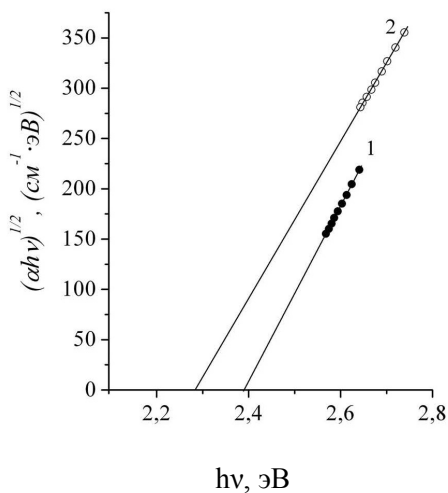


Рисунок 59 – Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения аморфных пленок As_2S_3 , полученных ТИ- (1) и ВЧ- (2) методами, в области края фундаментального поглощения

Таблица 3.1

Значения проводимости при $T = 300$ К, энергии ее активации, предэкспоненциального множителя, оптической ширины запрещенной зоны для пленок ХСП системы As-Se и состава As_2S_3

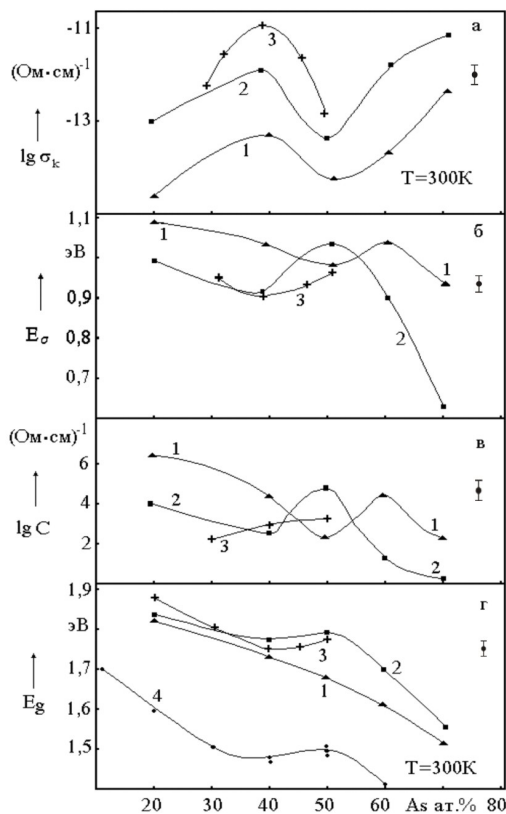
Состав	Метод приготовления	$\sigma_K, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_{\sigma}, \text{ эВ}$	$C, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$E_g, \text{ эВ}$	$\Delta E_F = E_g/2 - E_{\sigma}, \text{ эВ}$
As_2Se_8	ТИ	$8 \cdot 10^{-14}$	1,03	10^4	1,83	-0,12
	ВЧ	10^{-14}	1,15	$2 \cdot 10^6$	1,80	-0,25
As_2Se_3	ТИ	$9 \cdot 10^{-13}$	0,91	$3 \cdot 10^3$	1,78	-0,02
	ВЧ	$7 \cdot 10^{-14}$	1,04	$2 \cdot 10^4$	1,76	-0,16
AsSe	ТИ	$6 \cdot 10^{-14}$	1,06	$3 \cdot 10^4$	1,78	-0,17
	ВЧ	10^{-14}	1,00	$3 \cdot 10^2$	1,65	-0,18
As_3Se_2	ТИ	$4 \cdot 10^{-13}$	0,84	40	1,69	0,01
	ВЧ	$3 \cdot 10^{-14}$	0,84	$2 \cdot 10^4$	1,59	-0,05
As_7Se_3	ТИ	$3 \cdot 10^{-12}$	0,66	2	1,55	0,12
	ВЧ	10^{-13}	0,90	$3 \cdot 10^2$	1,53	-0,14
As_2S_3	ТИ	$2 \cdot 10^{-16}$	1,06	15	2,38	0,13
	ВЧ	$6 \cdot 10^{-19}$	1,12	$6 \cdot 10^3$	2,28	0,02

При изменении содержания мышьяка в пленках от 20 до 70 ат. % проводимость имеет локальный максимум в области стехиометрического состава As_2Se_3 , содержащего 40 ат.% As, и локальный минимум для состава AsSe с концентрацией мышьяка 50 ат. %.

Энергия активации проводимости ВЧ-пленок системы As-Se, за исключением состава AsSe, превышает E_{σ} ТИ-пленок (рисунков 60, б). Общие закономерности в изменении энергии активации проводимости ВЧ- и ТИ-пленок с ростом концентрации мышьяка наблюдаются только в области концентраций As от 20 до 40 ат. %.

Предэкспоненциальный множитель C для ВЧ-пленок и большинства ТИ-пленок имеет значения, превышающие $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, что характерно для зонного механизма проводимости (рисунок 60, в) [1]. У ТИ-пленок составов As_3Se_2 , As_7Se_3 и As_2S_3 предэкспоненциальный множитель имеет значения 40, 2 и $15 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, соответственно. Такие низкие значения C характерны для прыж-

кового механизма проводимости по локализованным состояниям в хвостах разрешенных энергетических зон [1]. Различия в концентрационной зависимости предэкспоненциального множителя C у ВЧ- и ТИ-пленок наблюдаются в области концентраций мышьяка от 40 до 60 ат. %.



1 – ВЧ-пленки, 2 – ТИ-пленки, 3 – массивные образцы [1, 4, 222],
4 – расчетные данные [224]

Рисунок 60 – Зависимость проводимости σ_{κ} (а), энергии активации проводимости E_{σ} (б), предэкспоненциального множителя C (в) и оптимальной ширины запрещенной зоны E_g (г) от концентрации мышьяка в ХСП системы As-Se

Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от концентрации As для пленок системы As-Se, полученных ВЧ и ТИ методами, приведена на рисунке 60 (г). На этом же рисунке (кривая 4) приведены литературные данные для концентрационной зависимости E_g массивных образцов ХСП с процентным содержанием мышьяка от 20 до 60 ат.% [223].

Из рисунка 60 (г) видно, что оптическая ширина запрещенной зоны ВЧ-пленок во всем интервале изменения концентрации мышьяка от 20 до 70 ат. % имеет меньшие значения, чем у ТИ-пленок и массивных образцов. Кроме того, у ВЧ-пленок системы As-Se при изменении концентрации мышьяка от 20 до 70 ат.% наблюдается плавное уменьшение E_g без каких-либо особенностей. У ТИ-пленок на зависимости E_g от концентрации мышьяка наблюдается локальный минимум при концентрации, равной 40 ат. %, и локальный максимум E_g при концентрации мышьяка 50 ат. %, что характерно и для массивных образцов. Различия в величине E_g у ТИ-пленок и массивных образцов ХСП составов с содержанием мышьяка от 20 до 50 ат.% незначительны. У ВЧ- и ТИ-пленок состава As_7Se_3 величина E_g имеет близкие значения. Вместе с тем, как у ВЧ-, так и у ТИ-пленок системы As-Se наблюдается общая тенденция уменьшения величины E_g с ростом содержания мышьяка.

Важно, что у ТИ-пленок и массивных образцов системы As-Se наблюдается корреляция в изменении основных полупроводниковых параметров σ , E_σ и E_g с концентрацией мышьяка. Вид концентрационных зависимостей $\sigma(x_{As})$, $E_\sigma(x_{As})$ и $E_g(x_{As})$ согласуется с видом диаграммы фазовых равновесий для стеклообразных составов и ТИ-пленок системы As-Se [4] из которой следует, что при концентрациях As, равных 40 и 50 ат. %, в системе As-Se образуются некристаллические химические соединения As_2Se_3 и $AsSe$, соответственно. Причем, как уже отмечалось выше, состав As_2Se_3 является стехиометрическим.

Отметим, что вид зависимости E_g от концентрации As (x_{As}) у ТИ-пленок системы As-Se коррелирует с зависимостью $E_g = f(x_{As})$, полученной в работе [224] в результате численного моделирования структуры ХСП системы As-Se с использованием группы базисных кластеров Se_3 , As_4 , $AsSe_3$, As_2Se_2 , As_2Se , и эта корреляция наблюдается в широкой области изменения концентрации мышьяка (рисунок 60 (г), кривая 4).

У ВЧ-пленок системы As-Se, в отличие от ТИ-пленок, зависимость $E_g = f(x_{As})$ имеет вид, характерный для твердых растворов с

неограниченной растворимостью компонентов без образования химических соединений. Этот факт может служить подтверждением высказанного ранее предположения (раздел 2.5) о том, что структура ВЧ-пленок формируется из более мелких кластеров и молекулярных комплексов, чем структура ТИ-пленок.

Различия в значениях основных полупроводниковых параметров ВЧ- и ТИ-пленок ХСП системы As-Se характерны и для ВЧ и ТИ-пленок состава As_2S_3 .

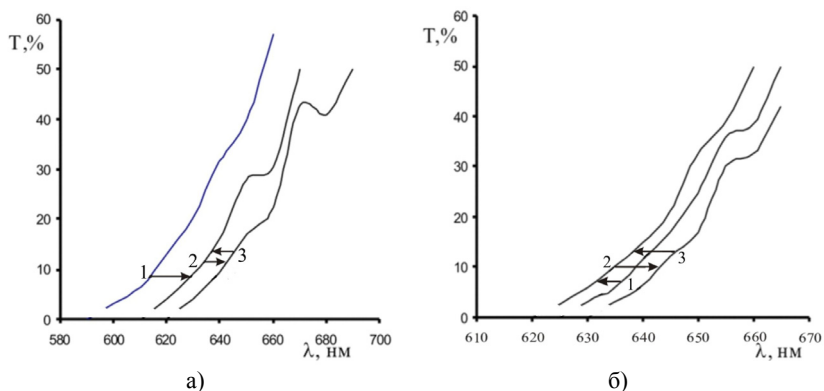
Таким образом, анализ приведенных в данном подразделе результатов показывает, что различия в атомной и локальной структуре структурно-модифицированных аморфных пленок ХСП системы As-Se и состава As_2S_3 приводят к заметным отличиям основных электронных параметров этих пленок от соответствующих параметров пленок, полученных термическим испарением в вакууме.

3.2. Влияние внешних воздействий на оптические свойства структурно-модифицированных пленок ХСП

В ХСП многих составов и, особенно в низкокоординированных мышьякосодержащих, в циклах облучение светом–отжиг происходят реверсивные изменения физико-химических свойств и, в частности, оптической ширины запрещенной зоны. При этом энергия квантов света должна соответствовать области собственного поглощения. Поскольку указанные изменения свойств обусловлены изменениями в структуре пленок [165], этот эффект называется эффектом фотоструктурных превращений. Поэтому представляет интерес выяснение вопроса о связи изменения оптических свойств с изменениями атомной структуры, происходящими при облучении и отжиге, для структурно-модифицированных аморфных пленок ХСП, имеющих более жесткую структуру.

На рисунке 61 на примере пленок состава AsSe в сравнении показано влияние облучения и отжига на спектральные характеристики оптического пропускания пленок, полученных ТИ и ВЧ методами [225, 226]. Кривая 1 на рисунке 62 характеризует положение края полосы пропускания свежеприготовленной пленки. Отжиг таких пленок приводит к смещению края полосы пропускания в положение 2. Последующее облучение пленок светом из области фундаментального поглощения при комнатной температуре приводит к смещению края полосы пропускания в

положение 3. При последующем отжиге край полосы пропускания возвращается в положение 2, т.е. происходят реверсивные фотоиндуцированные изменения оптических свойств.



а – ТИ-пленки, б – ВЧ-пленки: 1 – свежеприготовленная, 2 – отожженная, 3 – облученная пленка

Рисунок 61 – Влияние отжига и последующего облучения на спектральные характеристики края полосы пропускания пленок AsSe, полученных ТИ и ВЧ методами

Существенным является то, что отжиг свежеприготовленных ТИ-пленок а-AsSe приводит к смещению края полосы пропускания в длинноволновую область спектра (термопотемнение – уменьшение E_g). У свежеприготовленных ВЧ-пленок, напротив, при отжиге край полосы пропускания смещается в коротковолновую область (термопросветление – увеличение E_g). При последующем облучении край полосы пропускания как ТИ-, так и ВЧ-пленок смещается в длинноволновую область спектра (фотопотемнение – уменьшение E_g). Последующий отжиг приводит к смещению края полосы пропускания ТИ- и ВЧ-пленок в коротковолновую область спектра [225]. В последующих циклах облучение–отжиг наблюдаются реверсивные изменение положения края полосы пропускания ТИ- и ВЧ-пленок. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок при облучении и отжиге, рассчитанная из спектров пропускания, приведена в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Оптическая ширина запрещенной зоны свежеприготовленных (1), отожженных (2) и облученных (3) пленок AsSe, полученных ТИ- и ВЧ-методами

Метод получения пленок	ТИ			ВЧ		
	1	2	3	1	2	3
E_g , эВ	1,91	1,78	1,66	1,63	1,65	1,60

Можно видеть, что изменения оптической ширины запрещенной зоны при облучении и отжиге у ВЧ-пленок менее значительные, чем у ТИ-пленок. Этот факт также согласуется с выводом, сделанным в главе 2, о более жесткой структуре ВЧ-пленок.

Анализируя результаты по фотоиндуцированным изменениям структуры и оптических свойств ВЧ- и ТИ-пленок AsSe можно заключить, что уменьшение протяженности областей среднего порядка L сопровождается уменьшением оптической ширины запрещенной зоны E_g , а возрастание L – увеличением E_g . Таким образом, изменения в оптической ширине запрещенной зоны связаны с изменениями в среднем порядке атомной структуры пленок.

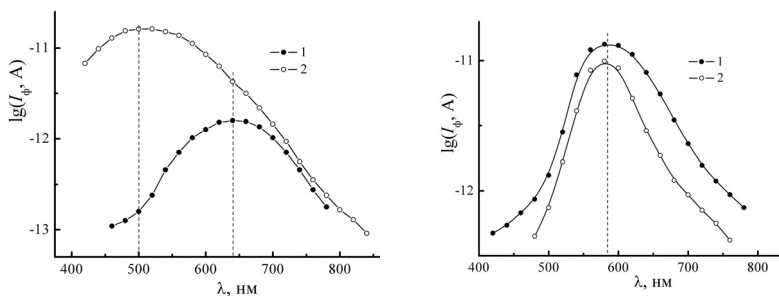
Установленные закономерности термо- и фотоиндуцированных изменений оптических свойств и атомной структуры характерны для ВЧ пленок всех исследованных составов As_2Se_3 , AsSe, As_3Se_2 и As_2S_3 [187, 204, 225, 227]. Однако наиболее выражены они в пленках состава AsSe.

3.3. Фотоэлектрические свойства структурно-модифицированных аморфных пленок ХСП

Рассмотрим в сравнении спектральные и люкс-амперные характеристики стационарной фотопроводимости, а также зависимость фотопроводимости ТИ и ВЧ пленок ХСП от температуры. Эти исследования дают информацию о спектре локализованных состояний в ХСП. Фотопроводимость образцов регистрировалась в полях напряженностью $E=10^4$ В/см.

Пленки As_2Se_3 . На рисунке 62 приведены спектральные характеристики фотопроводимости ТИ- и ВЧ-пленок $a-As_2Se_3$, полученные в режиме продольной фотопроводимости на образцах «сэндвич» структуры [187, с. 204-205; 228, 229]. Как видно из рисунка, спектральная зависимость фототока пленок характеризуется наличием отчетливого максимума и спадающими длин- и коротковолновыми ветвями.

У ТИ-пленок положение максимумов на кривых спектральной зависимости фотопроводимости зависит от полярности приложенного напряжения (рисунок 62, а). При положительном потенциале на освещаемом электроде максимальное значение фототока наблюдается при длине волны света $\lambda = 500$ нм (кривая 1). При отрицательном потенциале (кривая 2) максимум фотопроводимости сдвигается в длинноволновую область спектра (кривая 2), и величина фототока в максимуме примерно на порядок меньше максимального значения фототока при положительной полярности освещаемого электрода. Для ТИ-пленок As_2Se_3



а)

б)

1 – положительный, 2 – отрицательный потенциал напряжения на освещаемом электроде

Рисунок 62 – Спектральная зависимость фототока ТИ- (а) и ВЧ- (б) пленок As_2Se_3 в режиме продольной фотопроводимости

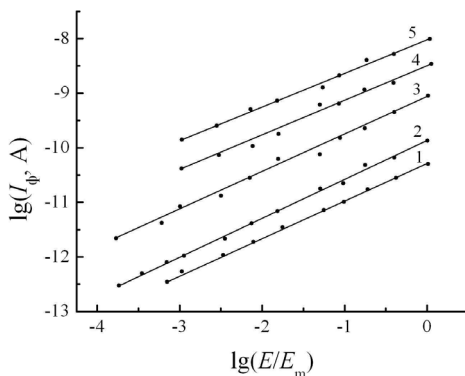
характерно существенное фотовыпрямление в области длин волн от 0,45 до 0,65 мкм, т.е. в коротковолновой области наблюдаются существенно большие значения фототока при положительной полярности освещаемого электрода ($I_{\phi+} \gg I_{\phi-}$), что свидетельствует о монополярном дырочном характере фотопро-

водимости и хорошо согласуется с литературными данными [1, 5, 7].

Существенно иная картина спектрального распределения фотопроводимости обнаруживается у ВЧ-пленок As_2Se_3 (рисунок 62, б) [228, 229]. У этих пленок спектральная зависимость фототока характеризуется отчетливо выраженными максимумами, и форма спектральной характеристики фототока в коротковолновой области спектра практически не зависит от полярности приложенного напряжения. Этот факт свидетельствует о биполярной фотопроводимости в пленках As_2Se_3 , полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления [228, 229].

Люкс-амперная характеристика (ЛАХ) ВЧ-пленок As_2Se_3 в широком диапазоне изменения освещенностей характеризуется сублинейной зависимостью $I_{\phi} \sim A^n$ с показателем степени $n = (0,6 - 0,8)$ (рисунок 63). Показатель степени люкс-амперной характеристики практически не меняется в широком интервале температур от 300 до 400 K [228].

В режиме продольной фотопроводимости форма ЛАХ для ВЧ-пленок, также как и форма спектральной характеристики фототока не зависит от полярности освещаемого электрода [228].



1 – 320 K, 2 – 332 K, 3 – 360 K, 4 – 390 K, 5 – 400 K

Рисунок 63 – Люкс-амперные характеристики аморфных ВЧ-пленок ХСП состава As_2Se_3 при разных температурах

Температурная зависимость фотопроводимости, представленная на рисунке 64, имеет вид кривой с максимумом. Отметим, что на кривой имеется участок экспоненциального роста фотопроводимости с энергией активации, равной 0,4 – 0,5 эВ. С ростом температуры фотопроводимость проходит через максимум, где фототок становится соизмеримым с темновым током, а затем уменьшается. При снижении интенсивности возбуждающего света происходит смещение максимума фототока в область более низких температур (рисунок 64, кривая 2).

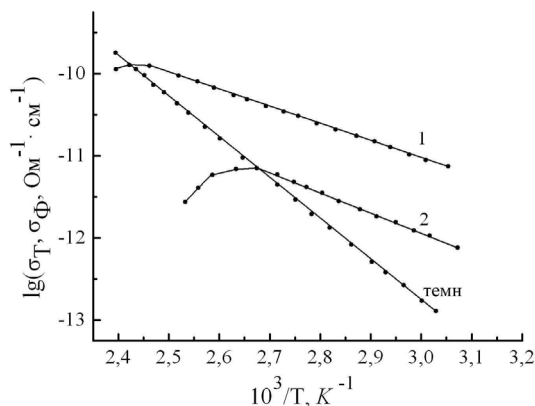
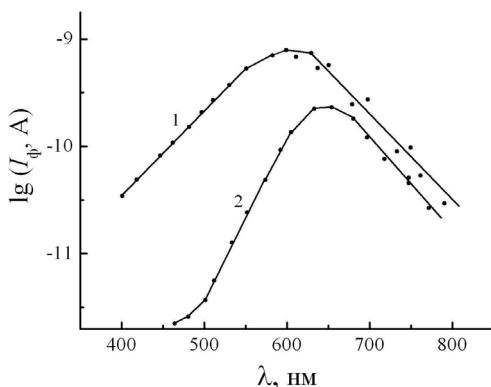


Рисунок 64 – Температурная зависимость темновой проводимости σ_T и фотопроводимости σ_{ϕ} (1, 2) ВЧ-пленок As_2Se_3

Пленки As_3Se_2 . Спектральные характеристики фототоков в режиме продольной фотопроводимости при разных поляриностях напряжения на освещаемом электроде для ВЧ-пленок As_3Se_2 при $E = 10^4$ В/см и $T=300$ К приведены на рисунке 65.

Спектральные зависимости фототоков характеризуются наличием отчетливых максимумов в области 600–630 нм и спадающими длинно- и коротковолновыми ветвями для обеих поляриностей напряжения освещаемого электрода. Максимумы спектральной чувствительности ВЧ-пленок As_3Se_2 несколько смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с ВЧ-пленками стехиометрического состава $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$, т.е. наблюдается корреляция с зависимостью оптической ширины запрещенной зоны от содержания мышьяка.



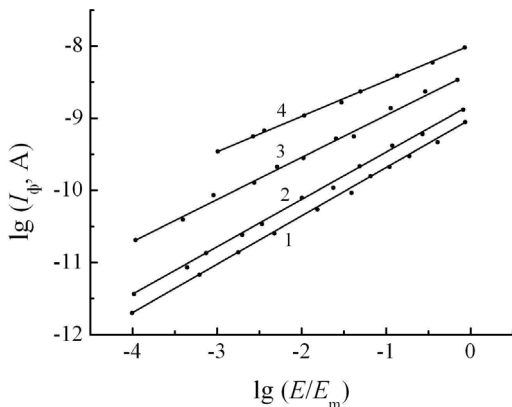
1 – отрицательная полярность; 2 – положительная полярность

Рисунок 65 – Спектральные зависимости фототоков ВЧ-пленок a-As₃Se₂ в режиме продольной фотопроводимости при разных полярностях напряжения на освещаемом электроде

В отличие от спектральных характеристик ТИ- и ВЧ-пленок селенида мышьяка в данном случае большие значения фототока наблюдаются при отрицательной полярности освещаемого электрода (кривая 1, рисунок 66), что свидетельствует о монополярном электронном характере фотопроводимости [214, 229].

ЛАХ исследуемых ВЧ-пленок a-As₃Se₂ в широком диапазоне изменения освещенностей характеризуется сублинейной зависимостью $I_{\phi} \sim A^n$, где $n = (0,6 - 0,8)$ (рисунок 66). Показатель степени n люкс-амперной характеристики уменьшается при увеличении температуры. Величина $n = 0,8$ при комнатной температуре, а при температуре 390 K он принимает значение, равное 0,6.

Температурная зависимость фотопроводимости ВЧ-пленок a-As₃Se₂ имеет вид, аналогичный температурной зависимости, наблюдаемой для ВЧ-пленок As₂Se₃ (рисунок 67). Энергия активации фотопроводимости, определенная на участке экспоненциального увеличения фотопроводимости, составляет $(0,3 \div 0,4)$ эВ. При уменьшении интенсивности возбуждающего света максимум фототока смещается в область более низких температур (кривая 2 на рисунке 67).



1 – 320 K, 2 – 330 K, 3 – 360 K, 4 – 390 K

Рисунок 66 – Люкс-амперные характеристики аморфных ВЧ-пленок ХСП состава As_3Se_2 при разных температурах

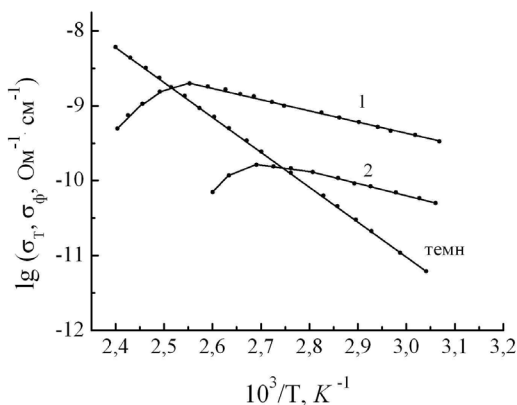


Рисунок 67 – Температурная зависимость проводимости и фотопроводимости (1, 2) аморфных ВЧ-пленок ХСП состава As_3Se_2

Отметим, что фотоэлектрические свойства ТИ- и ВЧ-пленок тройного состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$ [230] имеют такие же закономерности, как и для ТИ- и ВЧ-пленок As_2Se_3 .

3.4. Особенности электронных свойств структурно-модифицированных пленок ХСП

Исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств пленок ХСП системы As-Se и состава As_2S_3 , выявили ряд отличий в основных электронных параметрах и характеристиках стационарной фотопроводимости у пленок, полученных ВЧ и ТИ методами.

Отличия наблюдаются также и в закономерностях концентрационных зависимостей электрических и оптических параметров ВЧ- и ТИ-пленок системы As-Se (рисунок 60).

Концентрационные зависимости проводимости и энергии активации проводимости у ТИ-пленок системы As-Se коррелируют между собой и с концентрационной зависимостью оптической ширины запрещенной зоны. В структурно-модифицированных пленках этих ХСП корреляция между концентрационной зависимостью электрических и оптических параметров, напротив, отсутствует.

Структурно-модифицированные пленки ХСП характеризуются большими значениями энергии активации проводимости и меньшими значениями оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с пленками, полученными термическим испарением в вакууме. Рассмотрим возможные причины различия в энергии активации проводимости и оптической ширины запрещенной зоны у ВЧ- и ТИ-пленок. Эти различия можно объяснить флуктуациями краев разрешенных энергетических зон в некристаллических полупроводниках. Известно [1, 231-234], что наличие структурных неоднородностей в реальных некристаллических полупроводниках может приводить к модуляции краев разрешенных энергетических зон, причем зоны могут флуктуировать параллельно, либо антипараллельно. Эти флуктуации создают потенциальный рельеф, в ямах которого возможна локализация носителей. Считается, что в некристаллических полупроводниках такие ямы возникают, например, благодаря флуктуациям длины валентных связей и углов между ними [1]. С позиции этих представлений может быть объяснена разница в величинах $E_g/2$ и E_σ , а также высокоомность ВЧ-пленок ХСП системы As-Se по сравнению с ТИ-пленками и массивными образцами. Для ВЧ-пленок ХСП, вероятно, характерна антипарал-

лельная флуктуация краев энергетических зон (рисунок 68). В этом случае величина $E_g/2$ будет меньше энергии активации E_σ , определяемой из температурной зависимости проводимости в случае зонного механизма проводимости.

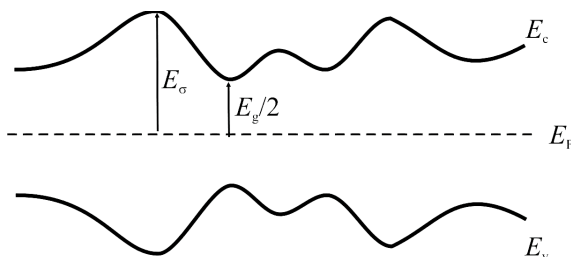


Рисунок 68 – Антипараллельные флуктуации краев разрешенных энергетических зон в некристаллическом полупроводнике

Так, например, у ВЧ-пленок As_2Se_3 экспериментально определенные значения этих параметров составляют: $E_\sigma = (1,04 \pm 0,02)$ эВ и $E_g/2 = (0,88 \pm 0,01)$ эВ. Отметим, что эти значения E_σ и $E_g/2$ хорошо удовлетворяют эмпирическому соотношению $E_\sigma = 1,6E_g/2 - 0,075$, характерному для ряда ХСП [235].

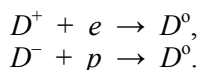
Вышеописанные различия, по-видимому, обусловлены различиями в квазиравновесной атомной и локальной структуре аморфных ВЧ- и ТИ-пленок.

На характеристиках стационарной фотопроводимости также проявляются как общие закономерности, так и ряд существенных особенностей в неравновесных процессах в структурно-модифицированных и ТИ-пленках ХСП системы As-Se. Так, например, температурные зависимости фотопроводимости ВЧ- и ТИ-пленок имеют вид, типичный для большинства ХСП (рисунки 64 и 67) [1, 5]. Интервал температур, где фотопроводимость (σ_ϕ) много меньше темновой проводимости (σ_τ), соответствует высокой концентрации равновесных «темновых» носителей заряда. Поэтому в этой области температур время жизни неравновесных носителей заряда уменьшается вследствие увеличения темпа рекомбинации, например, фотоэлектронов с термически генерируемыми дырками.

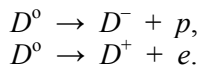
В интервале температур, соответствующем $\sigma_\phi \gg \sigma_\tau$, на зависимости фотопроводимости от температуры имеется участок

экспоненциального роста фотопроводимости, который объясняется экспоненциальным ростом дрейфовой подвижности носителей заряда.

Об увеличении дрейфовой подвижности носителей заряда с температурой в ВЧ- и ТИ-пленках исследуемых составов ХСП свидетельствуют результаты измерения дрейфовой подвижности в той же области температур, в которой происходит экспоненциальное возрастание фотопроводимости. Наличие на температурной зависимости фотопроводимости экспоненциальных участков с хорошо определяемой энергией активации свидетельствует о том, что центрами рекомбинации являются относительно дискретные локализованные состояния. В качестве центров рекомбинации в ХСП могут выступать собственные дефекты структуры [87, 88]. При этом заряженные дефекты D^+ и D^- следует рассматривать как центры захвата для фотоносителей, и возможны следующие электронные переходы с участием этих уровней



В этом случае фотопроводимость определяется следующими процессами



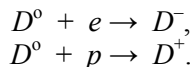
В широкой области изменений освещенности и температуры практически у всех ВЧ-пленок исследуемых составов ХСП люкс-амперная характеристика описывается степенным законом с нецелым показателем степени $n = 0,6 \div 0,8$ (рисунки 63 и 66). Сублинейность люкс-амперной характеристики пленок можно объяснить, привлекая к рассмотрению собственные дефекты структуры, играющие роль центров захвата электронов и дырок. При этом следует предположить, что имеет место некоторое энергетическое размытие распределения таких центров. Тогда, согласно Роузу [164], вследствие расхождения дырочных и электронных квазиуровней Ферми при увеличении интенсивности света, все большее количество уровней захвата будут становиться уровнями рекомбинации D^0 . Поскольку в результате расхождения квазиуровней Ферми концентрация центров рекомби-

нации увеличивается, время жизни носителей заряда уменьшается.

Этот случай соответствует показателю степени ЛАХ, меньшему единицы, т.е. $0,5 < n < 1$ [164]. Рекомбинация является туннельным процессом, в котором два D^0 -центра превращаются в D^+ - и D^- -центры, и процесс $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ определяет темп рекомбинации.

Также как и для ХСП состава Sb_2S_3 , ЛАХ которого описывается зависимостью $I_{\phi} \sim A^{0,68}$ [164], можно полагать, что для ВЧ-пленок ХСП системы As-Se, для которых показатель люксамперной характеристики $n = (0,6 \div 0,8)$, дефектные состояния приблизительно экспоненциально распределены вблизи уровня Ферми. При этом, конечно, не отвергается и возможность уширения квазидискретных состояний, размытие которых аппроксимируется гауссовым распределением.

Важно отметить, что аналогичные ЛАХ с неизменным показателем степени n в широком интервале интенсивностей возбуждающего света характерны для пленок a-Si:H [10, 236]. Для этих пленок теоретический расчет ЛАХ, проведенный для случая экспоненциального распределения ловушек по энергиям с учетом туннельной рекомбинации [236], хорошо согласуется с экспериментальными данными. Причем в этой модели у пленок a-Si:H процессы рекомбинации также происходят с участием оборванных связей, подобных дефектам D^0 в ХСП. Эти результаты позволяют применить модель экспоненциального распределения ловушек по энергии и для ХСП. С другой стороны, амфотерность дефектных состояний в ХСП (т. е. каждый дефектный центр может играть роль как донора, так и акцептора) усложняет картину электронных переходов с участием уровней дефектов. Так, например, вполне вероятны переходы носителей с участием нейтральных центров D^0 посредством процессов



Реакции такого типа описывают процесс рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда так же, как и реакция типа:



С этой точки зрения смещение максимума температурной зависимости фотопроводимости в область низких температур при уменьшении интенсивности возбуждающего излучения объясняется увеличением концентрации центров D° .

Показатель степени ЛАХ позволяет судить о механизме рекомбинации носителей заряда. Так в [90] теоретический расчет, проведенный применительно к As_2Se_3 , показал, что люкс-амперная характеристика вида $I_{\phi} \sim A^n$ с $n = 0,5$ строго соответствует бимолекулярному механизму рекомбинации, что не согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной n у ВЧ-пленок. По-видимому, в этом случае сублинейный характер ЛАХ с $n = (0,6 \div 0,8)$ следует интерпретировать как следствие экспоненциального характера распределения плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми при мономолекулярном механизме рекомбинации [237]. Причем концентрация локализованных состояний должна быть много больше концентрации неравновесных локализованных носителей, хотя последних существенно больше, чем равновесных, так как $\sigma_{\phi} \gg \sigma_t$.

Спектральная зависимость фототока у ВЧ-пленок исследуемых составов ХСП имеет колоколообразный вид, типичный для большинства ХСП [1, 5]. Однако, несмотря на это, спектральная зависимость фототока в режиме продольной фотопроводимости у ВЧ-пленок имеет существенные отличия, заключающиеся в отсутствии характерного для ТИ-пленок фотовыпрямления в коротковолновой области спектра. Спектральная зависимость фототока в ТИ-пленках ХСП As_2Se_3 обнаруживает резкую асимметрию для разных полярностей напряжения на освещаемом электроде (рисунок 62, а). В области коротких длин волн для этих пленок характерно существенное фотовыпрямление, то есть величина фототока в этой области длин волн при положительной полярности освещаемого электрода намного превышает фототок при отрицательной полярности напряжения той же величины ($I_{\phi+} \gg I_{\phi-}$). Это объясняется монополярным дырочным типом фотопроводимости, поскольку известно [1, 5], что дрейфовая подвижность дырок в этих материалах много больше подвижности электронов. В отличие от этого, у ВЧ-пленок As_2Se_3 кривая спектральной зависимости фототока практически не зависит от полярности напряжения на освещаемом электроде (рисунок 65, б). Симметрия спектральной зависимос-

ти фототока относительно полярности приложенного напряжения характерна для пленок ХСП системы Ge-Pb-S, обладающих биполярной фотопроводимостью [238].

Для ВЧ-пленок ХСП состава As_3Se_2 с избытком мышьяка характерна крайне противоположная ситуация. Так, в отличие от ТИ-пленок, в которых $I_{\phi+} \gg I_{\phi-}$, в них фотовыпрямление наблюдается при отрицательной полярности освещаемого электрода $I_{\phi-} \gg I_{\phi+}$ (рисунок 65), что может свидетельствовать о доминировании электронной компоненты фототока в исследуемых ВЧ-пленках ХСП состава As_3Se_2 .

Таким образом, приведенные данные позволяют предположить биполярный тип фотопроводимости у структурно-модифицированных пленок ХСП состава As_2Se_3 , а у пленок As_3Se_2 с избытком мышьяка – монополярный электронный тип фотопроводимости [228, 229]. Поскольку неравновесные процессы контролируются локализованными состояниями в запрещенной зоне ХСП, наблюдаемые существенные отличия в неравновесных процессах в структурно-модифицированных пленках свидетельствуют о значительном отличии их спектра локализованных состояний от спектра ТИ-пленок.

3.5. Исследование дрейфовой подвижности носителей заряда в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП системы As-Se и состава As_2S_3

Рассмотрим в сравнении результаты исследования дрейфовой подвижности носителей заряда в аморфных пленках ХСП системы As-Se и состава As_2S_3 , полученных ионно-плазменным высокочастотным распылением и термическим испарением в вакууме.

Важность исследования дрейфовой подвижности носителей заряда заключается, во-первых, в том, что определение характеристик переноса проводится в условиях близких к тем, в которых обычно на практике используются фотоэлектрические свойства ХСП. Во-вторых, исследования дрейфовой подвижности носителей заряда позволяют получить наиболее полную информацию об энергетическом спектре локализованных состояний, который предопределяет возможности практического использования ХСП.

Дрейфовая подвижность носителей заряда в ХСП определяется из исследования переходных фототоков неравновесных носителей заряда по времяпролетной методике, разработка которой принадлежит Спиру [1, 166]. Эта методика позволяет отдельно определять дрейфовую подвижность электронов μ_n и дырок μ_p в НП, у которых время пролета носителей заряда меньше времени диэлектрической релаксации.

В таких экспериментах используются образцы типа «сэндвич» (исследуемый слой материала находится между двумя электродами). Причем в случае оптического возбуждения носителей заряда один из электродов является полупрозрачным. К исследуемому образцу прикладывается либо постоянное напряжение, либо импульс напряжения. Вблизи верхнего полупрозрачного электрода в приконтактной области коротким импульсом сильнопоглощаемого света создается высокая концентрация носителей заряда (рисунок 71). В зависимости от полярности приложенного напряжения через образец дрейфуют электроны или дырки. Наиболее эффективно используется методика измерения дрейфовой подвижности носителей заряда в материалах с характерным высоким удельным сопротивлением (обычно $\rho > 10^7$ Ом·см). При времени пролета ($t_{пр}$) носителей заряда меньшем, чем время диэлектрической релаксации ($\tau_m = \epsilon\epsilon_0/\sigma$), инжектируемые носители не экранируются, вследствие чего появляется возможность раздельного определения электронной и дырочной подвижности. В случае же материала с высокой концентрацией собственных носителей, избыточные носители экранируются, и поэтому проявляются только неосновные носители. Обычно эксперименты по дрейфовой подвижности проводятся в режиме слабой инжекции, который отвечает условию $eN_0 \ll CV$, где N_0 – концентрация инжектированных носителей, C – емкость образца.

В этом случае ток во внешней цепи соответствует изменению заряда в образце во времени

$$I = dQ/dt = eN_0\mu U/l^2.$$

Соответствующее падение напряжения на сопротивлении нагрузки (рисунки 69 и 70, а) равно

$$\Delta U = IR = eN_0R\mu U/l^2,$$

где μ – дрейфовая подвижность носителей заряда, U – напряжение на образце, l – толщина образца.

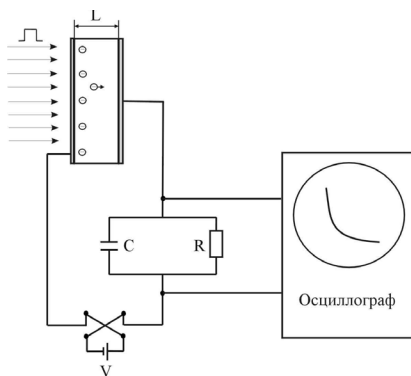
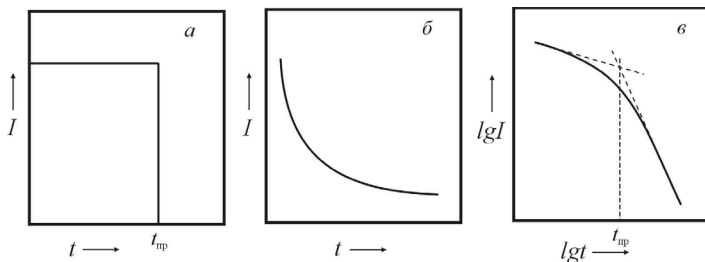


Рисунок 69 – Принципиальная схема установки для измерения дрейфовой подвижности носителей заряда

Реальная форма импульсов фототока, соответствующая дрейфу носителей заряда, представляет собой плавное уменьшение тока во времени, что не дает возможности непосредственного определения времени пролета (рисунок 70, б). В этом случае для определения времени пролета бесструктурные кривые спада фототока перестраивают в двойном логарифмическом масштабе $\lg I \sim \lg t$. Время пролета находится по моменту времени изменения характера временной зависимости спада фототока (рисунок 70, в) [172, 239].



а – идеальный случай; б и в – дисперсионный перенос

Рисунок 70 – Переходной фототок носителей заряда в НП

Найденное таким образом значение t_{np} соответствует моменту выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда.

Изменение зависимости спада переходного фототока от времени аппроксимируется степенными функциями вида [239]

$$I(t) \sim \begin{cases} t^{-(1-\alpha_i)}, & t < t_{np} \\ t^{-(1+\alpha_f)}, & t > t_{np}, \end{cases} \quad t > t_{np} \sim (E/d)^{-1/\alpha_T},$$

где $\alpha_i = \alpha_f = \alpha$ – дисперсионные параметры, характеризующие степень дисперсности переноса носителей заряда и определяемые из переходных фототоков.

При известной толщине исследуемых образцов (d) и напряженности электрического поля (E) дрейфовая подвижность носителей заряда μ определяется следующим образом

$$\mu_d = \frac{d}{t_{np} \cdot E}.$$

Отклонение формы импульсов переходных фототоков от идеальной может быть обусловлено как особенностями переноса носителей заряда, так и тем, что в образце перемещается недостаточно узкий пакет носителей.

Наличие в исследуемом материале глубоких ловушек, время освобождения из которых больше времени пролета, приводит к уменьшению концентрации носителей заряда при их перемещении в образце. Изменение концентрации носителей заряда, как правило, описывается экспоненциальной функцией вида [166]

$$n = n_0 \exp(-t/\tau),$$

где τ – эффективное время жизни неравновесных носителей заряда, характеризующее время, в течение которого носители участвуют в переносе заряда до захвата на ловушки.

Для получения неискаженной формы импульсов переходных фототоков в этом случае необходимо выполнение условия $t_{np} < \tau$. Для этого следует проводить измерения в достаточно сильных

электрических полях ($E \sim 10^5$ В/см). Другим наиболее важным фактором в этих экспериментах является формирование достаточно узкого пакета носителей заряда. Расширение (дисперсия) пакета носителей может быть обусловлено различными причинами. Например, диффузией носителей, использованием слабо поглощаемого излучения ($\alpha^{-1} \geq d$) и большой длительностью импульса возбуждающего излучения ($t_{\text{имп}}$). Поэтому для корректного проведения измерений дрейфовой подвижности носителей заряда и определения характеристик переноса необходимо обеспечить выполнение следующих условий [166]

$$\alpha^{-1} \geq d, t_{\text{имп}} \ll t_{\text{пр}}, \quad (3.2)$$

где α – коэффициент поглощения света.

Кроме того, существенное влияние на размытие дрейфующего пакета носителей и, соответственно, на форму импульсов переходных фототоков оказывает материал электродов и, в первую очередь, материал электрода, через который осуществляется фотоинжекция носителей в образец. Это связано с формированием отрицательного объемного заряда в приэлектродной области, что вызывает неравномерное распределение напряженности электрического поля в образце [166].

Для формирования объемного заряда в приэлектродной области необходимо некоторое время $t_{\text{ф}}$. Следовательно, используя импульсное напряжение и малые времена задержки между моментом подачи импульса напряжения на образец и моментом фотоинжекции носителей, можно существенно ослабить влияние объемного заряда на процесс измерения. Для этого используется синхронизация, обеспечивающая величину времени задержки t_3 в интервале

$$RC < t_3 < t_{\text{ф}},$$

где RC – постоянная времени измерительной цепи, не превышающая 0,2 мкс, а экспериментально подобранное время задержки составляло 100 мкс.

На рисунке 71 приведена блок-схема установки для исследования дрейфовой подвижности носителей заряда в ХСП.

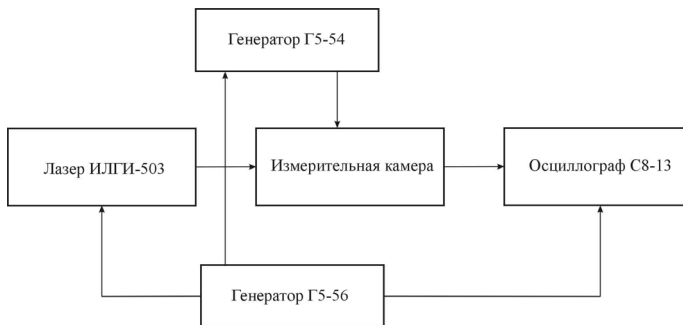


Рисунок 71 – Блок-схема экспериментальной установки для исследования дрейфовой подвижности носителей заряда

Оптическое возбуждение неравновесных носителей заряда осуществлялось импульсным лазером ИЛГИ-503 с длиной волны, равной 0,337 мкм, и длительностью импульса 10 нс. Эти параметры лазера обеспечивали выполнение условия (3.2). К образцу через усилитель прикладывалось импульсное напряжение прямоугольной формы от генератора Г5-54 с длительностью импульса, равной 10^{-3} с. Для синхронизации запуска развертки осциллографа с запуском возбуждающего импульса света и обеспечения заданного времени задержки использовался генератор Г5-56.

Сигнал, соответствующий дрейфу носителей заряда через образец, с сопротивления нагрузки подавался на вход запоминающего осциллографа С8-13 с максимальной чувствительностью $5 \cdot 10^{-4}$ В/дел.

Измерения осуществлялись в режиме возбуждения одиночными импульсами. Обработка сигналов переходных фототоков проводилась медленной разверткой сигнала по всей длительности импульса напряжения.

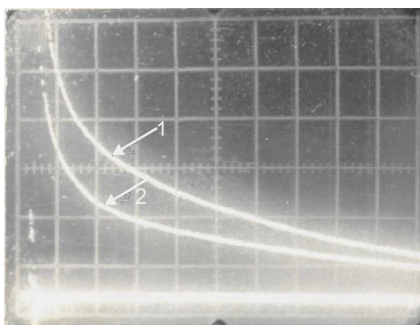
В качестве материала электродов для образцов «сэндвич» структуры использовались Al или Au. Толщина исследуемых пленок варьировалась в пределах от 0,5 до 10 мкм.

3.5.1 Дрейфовая подвижность носителей заряда в структурно-модифицированных пленках As_2Se_3

В пленках As_2Se_3 , полученных термическим испарением в вакууме, перенос заряда осуществляется носителями одного знака – дырками, так как дрейфовая подвижность дырок (μ_p) много

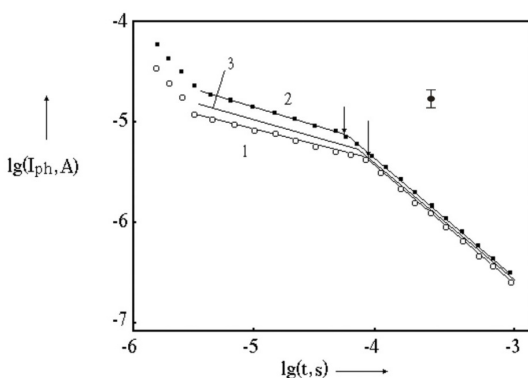
больше дрейфовой подвижности электронов (μ_n). Дрейфовая подвижность дырок в пленках As_2Se_3 , полученных ТИ-методом, составляет $\sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при напряженности электрического поля $E = 10^5 \text{ В/см}$ и $T = 300 \text{ К}$, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 5].

Существенное отличие в переносе носителей заряда было обнаружено в ВЧ-пленках ХСП аналогичного состава [240, 241]. На рисунке 72 приведены осциллограммы переходных фототоков, соответствующих дрейфу электронов и дырок, в ВЧ-пленках As_2Se_3 . Можно видеть, что переходные фототоки электронов и дырок практически одинаковы по амплитуде и длительности. Это свидетельствует о наличии в исследованном материале подвижных носителей заряда обоих знаков. Форма импульсов переходных фототоков $I(t)$ соответствует дисперсионному переносу [166]. В этом случае для определения дрейфовой подвижности носителей заряда кривая переходного фототока перестраивалась в двойном логарифмическом масштабе $\lg I \sim \lg t$ (рисунок 73). В таких координатах на зависимости $I(t)$ имеются два участка спада фототока: медленный и более быстрый. Момент времени, соответствующий переходу от одного участка спада $I(t)$ к другому, интерпретируется как время пролета ($t_{\text{пр}}$). Определенное таким образом значение $t_{\text{пр}}$ соответствует моменту выхода из образца центра тяжести дрейфующего пакета носителей заряда, инжектированного световым импульсом [166, 173].



по оси абсцисс – 50 мкс/дел.; по оси ординат – 0,5 мкА/дел.;
 $E = 10^5 \text{ В/см}$

Рисунок 72 – Осциллограммы переходных фототоков электронов (1) и дырок (2) в ВЧ-пленках As_2Se_3



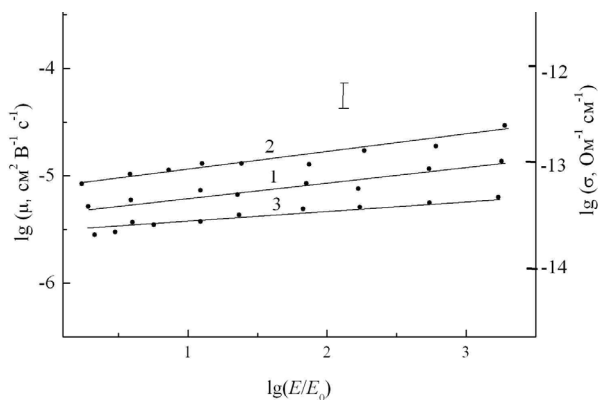
$$E = 10^5 \text{ В/см}, T = 300 \text{ К}$$

Рисунок 73 – Дырочный (1,3) и электронный (2) переходные фототоки в пленках As_2Se_3 , полученных ВЧ-распылением (1, 2) и термическим испарением в вакууме (3)

Рассчитанные дрейфовые подвижности электронов и дырок для ВЧ-пленок As_2Se_3 составляли $\mu_p \approx \mu_n \approx 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $E = 10^5 \text{ В/см}$ и $T = 300 \text{ К}$ [241]. Для измерения дрейфовой подвижности носителей заряда использовались образцы с электродами из Al и Au, поскольку известно, что контакт Al- As_2Se_3 является блокирующим [166, 242], а контакт Au- As_2Se_3 – инжектирующим. Форма импульсов переходных фототоков и величина $t_{\text{пр}}$ для ВЧ-пленок As_2Se_3 практически не зависели от материала электрода. По-видимому, наличие подвижных носителей заряда обоих знаков в ВЧ-пленках As_2Se_3 препятствует образованию отрицательного объемного заряда в приэлектродной области. В отличие от ВЧ-пленок в массивных образцах As_2Se_3 и ТИ-пленках этого же состава подвижными носителями являются только дырки, и различия в форме переходных фототоков для образцов с электродами из Al и Au обусловлены образованием нескомпенсированного отрицательного объемного заряда [166].

Дрейфовые подвижности носителей заряда в интервале электрических полей напряженностью от $3 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ возрастают при увеличении напряженности электрического поля. Полевая зависимость подвижности $\mu(E)$ аппроксимируется экс-

понижающей функцией $\mu_p, \mu_n \sim \exp(E/E_0)$, где $E_0=10^5$ В/см (рисунок 74).



1 – электроны, 2 – дырки, $T = 300 \text{ K}$

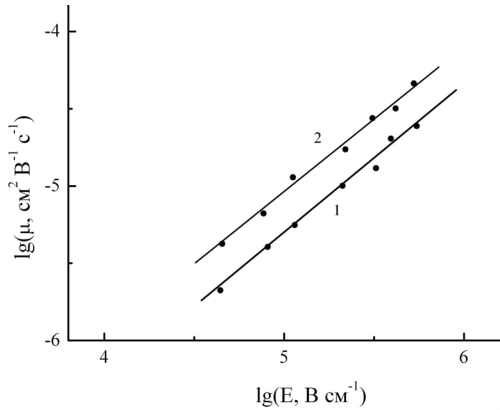
Рисунок 74 – Зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда (1, 2) и проводимости (3) от напряженности электрического поля для пленок As_2Se_3 , полученных ВЧ-распылением

Экспериментально установленную зависимость $\mu(E)$ для ВЧ-пленок (рисунок 75) можно описать соотношением вида $\mu \sim E^n$, где $n = (1,1 \div 1,2)$. Отметим, что экспоненциальная зависимость $\mu(E)$ характерна и для ТИ-пленок ХСП состава $a\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Практически такие же значения n получены в [166, 243] для массивных образцов As_2Se_3 и для ТИ-пленок аналогичного состава. В [166, 243] предполагается экспоненциальное распределение плотности локализованных состояний вблизи краев разрешенных энергетических зон As_2Se_3 .

Возрастание проводимости и дрейфовой подвижности носителей заряда с полем, согласно [166, 243], обусловлено делокализацией мелких локализованных состояний в интервале энергий $\Delta\varepsilon = e r_0 E$ ниже порога подвижности, где r_0 – размер состояний, делокализуемых электрическим полем. Для объяснения экспоненциальной зависимости $\mu_p(E)$ и $\mu_n(E)$ у ВЧ-пленок As_2Se_3 можно привлечь модель, развитую в работах [166, 243, 244] для ТИ-пленок и массивных образцов этого же состава, так как для образцов As_2Se_3 , полученных разными методами, наблюдаются

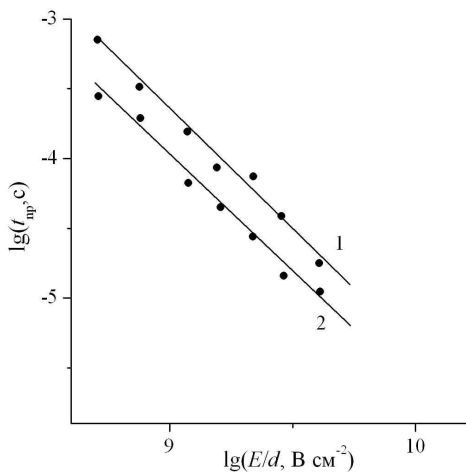
близкие значения показателя степени n на зависимости $\mu \sim E^n$. Следовательно, влияние электрического поля приводит к понижению энергетического уровня, соответствующего порогу подвижности, на величину $\Delta\varepsilon$.



1 – дырки, 2 – электроны, $d = 1,5$ мкм

Рисунок 75 – Зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда от напряженности электрического поля у ВЧ-пленок As_2Se_3

Приведенные на рисунке 73 кривые переходных фототоков в двойном логарифмическом масштабе $\lg I - \lg t$ обычно экстраполируются прямыми линиями с наклонами $-(1 - \alpha_i)$ для более медленного начального участка и $-(1 + \alpha_f)$ для более быстрого конечного участка. При этом дисперсионные параметры α_i и α_f изменяются в пределах $0 < \alpha_i, \alpha_f \leq 1$. Как отмечалось выше, переход от одного наклона к другому происходит в момент времени, которое принимается за время пролета $t_{\text{пр}}$. Определенное таким образом время пролета и, соответственно, дрейфовая подвижность являются нелинейной функцией отношения (E/d) , что отражает характерное для неравновесного переноса замедление движения пакета носителей заряда (рисунок 76). Для пленок As_2Se_3 , полученных ВЧ-методом, зависимость $t_{\text{пр}}$ от (E/d) как для электронов, так и для дырок описывается степенной функцией $t_{\text{пр}} \sim (E/d)^{-n}$ с показателем степени $n = 1,86$ и $\mu_n, \mu_p \sim (E/d)^{n-1}$, где $n = 1/\alpha_T$.



1 – дырки, 2 – электроны, $d = 1,5 \text{ мкм}$

Рисунок 76 – Зависимость времени пролета носителей заряда от отношения E/d для ВЧ-пленок As_2Se_3

Исследования температурной зависимости μ_n и μ_p (рисунок 77) в ВЧ-пленках As_2Se_3 в интервале температур от 300 до 380 K показали, что зависимости $\mu_p(T)$ и $\mu_n(T)$ носят активационный характер: $\mu_p(T), \mu_n(T) \sim \exp(-\varepsilon_\mu/kT)$.

Энергия активации дрейфовой подвижности электронов и дырок практически одинакова и составляет $\varepsilon_{np} \approx \varepsilon_{in} \approx \varepsilon_u = (0,52 \pm 0,03) \text{ эВ}$ при $E = 10^5 \text{ В/см}$.

Следует отметить, что энергия активации дрейфовой подвижности электронов и дырок зависит от напряженности электрического поля и толщины образца. С увеличением толщины исследуемых образцов ε_{in} и ε_{np} увеличиваются (рисунок 78). С ростом напряженности электрического поля наблюдается тенденция к уменьшению ε_{in} и ε_{np} (рисунок 77, $E = 10^5 \text{ В/см}$; рисунок 79, $E = 10^4 \text{ В/см}$). Такое поведение ε_{in} и ε_{np} с ростом напряженности электрического поля коррелирует с гипотезой о делокализации мелких локализованных состояний в сильных электрических полях.

Низкие значения μ_p, μ_n и величины их энергий активации ε_{in} и ε_{np} характерны для прыжкового механизма переноса носителей заряда [1, 166]. По оценкам Мотта [1], наибольшая величина

прыжковой подвижности $\mu_{пр}$, равная предэкспоненциальному множителю в выражении $\mu_{пр} = (eR^2v/kT) \exp(-\varepsilon_a/kT)$, не превышает $10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. У ВЧ-пленок ХСП состава As_2Se_3 предэкспоненциальный множитель достигает величины $\sim 10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что значительно превышает значение $10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

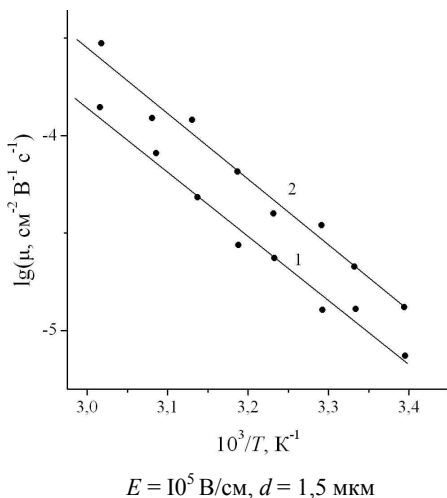


Рисунок 77 – Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок (1) и электронов (2) в ВЧ-пленках As_2Se_3

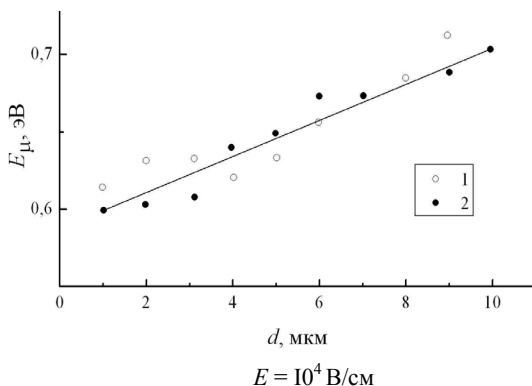
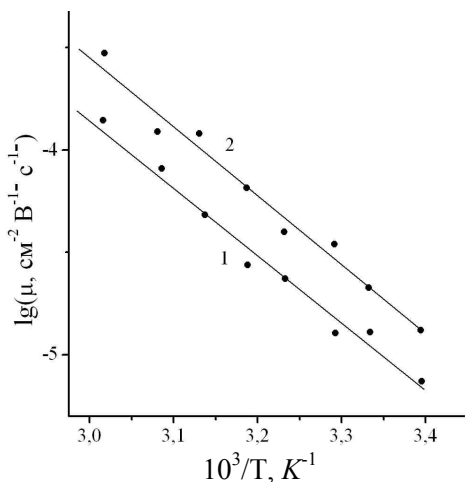


Рисунок 78 – Зависимость энергии активации дрейфовой подвижности дырок (1) и электронов (2) в ВЧ-пленках As_2Se_3 от их толщины

Такие большие значения предэкспоненциального множителя, видимо, могут быть поняты в предположении зонного механизма переноса, контролируемого захватом на локализованные состояния (так называемый «эстафетный» механизм) [166]. В этом случае носители заряда в течение некоторого времени перемещаются с высокой подвижностью μ_0 по разрешенной энергетической зоне, затем захватываются на локализованные состояния, где находятся некоторое время τ_t , после чего освобождаются и снова перемещаются по разрешенной зоне с подвижностью μ_0 . Тогда дрейфовая подвижность носителей заряда определяется выражением

$$\mu = \mu_0 \frac{\tau_0}{\tau_0 + \tau_t} = \mu_0 \frac{n_0}{n_0 + n_t},$$

где μ_0 – зонная подвижность, n_0 и n_t – концентрация носителей в соответствующей разрешенной зоне и на локализованных состояниях, соответственно.

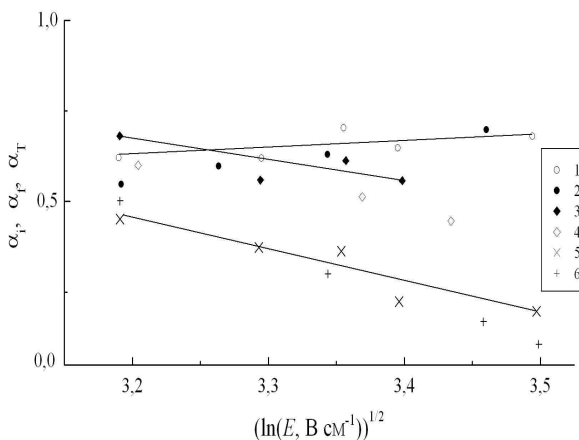


$$E = 10^4 \text{ В/см}, d = 1,5 \text{ мкм}$$

Рисунок 79 – Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок (1) и электронов (2) в ВЧ-пленках As_2Se_3

Локализованные состояния могут быть либо моноэнергетическими, либо распределенными по энергии в некотором интервале. Таким образом, перенос носителей заряда в As_2Se_3 представляет собой движение носителей, находящихся в делокализованных состояниях, которое многократно прерывается актами захвата.

Экспериментально наблюдаемые переходные фототоки электронов и дырок (рисунок 72) монотонно спадают со временем, что свидетельствует о дисперсионном характере переноса носителей заряда. Дисперсионный характер переноса носителей заряда может обуславливаться наличием широкого квазинепрерывного спектра локализованных состояний. Анализ дисперсионных параметров α_i и α_f , позволяет получить информацию о степени дисперсионности (неравновесности) переноса. Параметр α_i определяется из наклона начального участка спада переходного фототока при $t < t_{np}$, а α_f – из наклона конечного участка при $t > t_{np}$ (рисунок 73).



1, 3, 5 – экспериментальные значения; 2, 4, 6 – значения, рассчитанные по формулам (3.7) – (3.11) для $\epsilon_0 = 0,15$ эВ; $\mu_0\tau_0 = 10^{-10}$ см²/В

Рисунок 80 – Зависимость дисперсионных параметров α_i (1, 2), α_f (3, 4) и α_f (5, 6) от напряженности электрического поля в ВЧ-пленках As_2Se_3

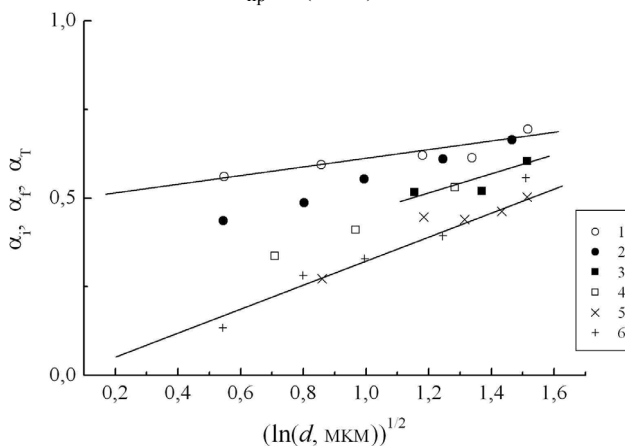
Дисперсионный параметр α_i у ВЧ-пленок состава As_2Se_3 как для электронов, так и для дырок зависит от температуры, напряженности электрического поля и толщины образцов. Установлено, что величина α_i интервале электрических полей от $3 \cdot 10^4$ до

$3 \cdot 10^5$ В/см вначале незначительно возрастает с увеличением напряженности электрического поля до значений $E \leq 10^5$ В/см, а в области полей $E \geq 10^5$ В/см практически не зависит от напряженности электрического поля (рисунок 80, кривая 1). В этом же интервале электрических полей наблюдается тенденция к уменьшению величины α_f (рисунок 80, кривая 2). С ростом толщины исследуемых образцов d от 1 до 10 мкм величины α_i и α_f возрастают (рисунок 81, кривые 1 и 2, соответственно).

Температурные зависимости α_i и α_f свидетельствуют о возрастании α_i и слабом уменьшении α_f при увеличении температуры аморфных пленок As_2Se_3 , полученных ВЧ-распылением. На рисунке 82 приведены значения α_i , в интервале температур от 300 до 380 К. Возрастание величины α_i с температурой T свидетельствует о широком энергетическом распределении локализованных состояний [166, с. 162-167].

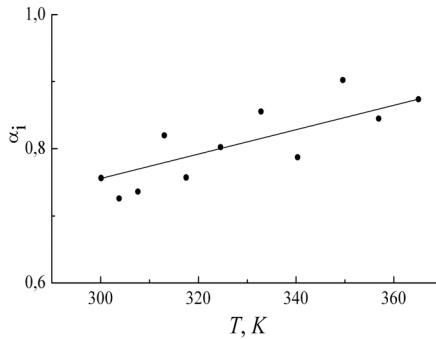
Как отмечалось выше, время пролета $t_{пр}$ нелинейно зависит от отношения (E/d) [172].

$$t_{пр} \sim (E/d)^{-1/\alpha_T}$$



1, 3, 5 – экспериментальные значения; 2, 4, 6 – значения, рассчитанные по формулам (3.8) – (3.11) для $\epsilon_0 = 0,15$ эВ;
 $\mu_0 \tau_0 = 10^{-10}$ см²/В; $E = 10^5$ В/см

Рисунок 81 – Зависимость дисперсионных параметров α_i (1, 2), α_T (3, 4) и α_f (5, 6) от толщины ВЧ-пленок As_2Se_3



$$E = 10^5 \text{ В/см}, \quad d = 1,5 \text{ мкм}$$

Рисунок 82 – Зависимость дисперсионного параметра α_1 от температуры для ВЧ-пленок As_2Se_3

Для ВЧ-пленок As_2Se_3 зависимость $t_{np} \sim (E/d)^{-n}$ характеризуется величиной n , равной 1,86. Тогда показатель степени зависимости $\mu \sim (E/d)^{n-1}$ должен иметь значение 0,86. Однако, показатель степени, определенный на основании экспериментальных данных из зависимости $\lg \mu$ от $\lg E$, составляет $(1,1 \div 1,3)$ (рисунок 75). В свою очередь, значение показателя степени, определенного из экспериментальных данных по зависимости $\lg \mu$ от $\lg d$, составляет $\leq 0,5$ (рисунок 83). Следовательно, t_{np} и, соответственно, дрейфовые подвижности носителей заряда не являются универсальными функциями величины (E/d) , а зависят как от напряженности электрического поля, так и от толщины образцов.

Как показано на рисунке 74, полевые зависимости μ_p и μ_n в случае ВЧ-пленок As_2Se_3 подобны полевой зависимости проводимости. С другой стороны, зависимость $\mu_p, \mu_n \sim (E/d)^{1/\alpha_T - 1}$ не является универсальной функцией напряженности электрического поля и толщины исследуемых образцов. Поэтому экспоненциальная зависимость μ_p и μ_n от напряженности электрического поля обусловлена не аномальным характером переноса, а, как отмечалось выше, связана с процессами делокализации мелких локализованных состояний. Более слабая зависимость μ_p и μ_n от толщины пленок с показателем степени $\leq 0,5$ в данном случае, видимо, обусловлена именно аномальным характером переноса,

приводящим к уменьшению скорости дрейфующего пакета носителей заряда во времени. Следовательно, дисперсионный параметр α_T следует определять из этой зависимости [166]. Характер изменения параметра α_T в интервале электрических полей от $3 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5$ В/см и зависимость α_T от толщины пленок приведены на рисунках 81 и 82, соответственно. С увеличением толщины исследуемых образцов имеет место тенденция к увеличению, а с ростом напряженности электрического поля – к уменьшению величины параметра α_T . Исследованиями температурной зависимости дрейфовой подвижности электронов и дырок установлено, что параметр α_T увеличивается с ростом температуры (рисунок 84).

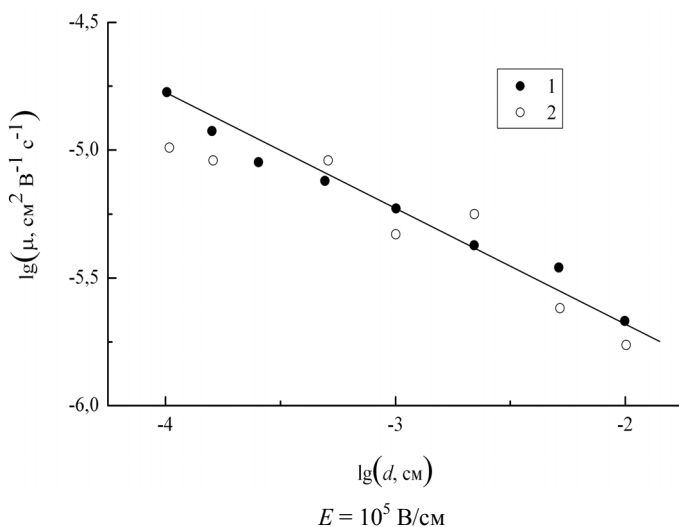


Рисунок 83 – Зависимость дрейфовой подвижности электронов (1) и дырок (2) от толщины ВЧ-пленок As_2Se_3

Таким образом, выявлена зависимость дисперсионных параметров электронов и дырок у ВЧ-пленок As_2Se_3 от их толщины, напряженности электрического поля и температуры. При этом наблюдаются практически идентичные закономерности в изменении характеристик переноса и практически одинаковые значения дисперсионных параметров α_i , α_f и α_T как для электронов, так и для дырок ВЧ-пленок As_2Se_3 . Дисперсионные параметры

α_i , α_f и α_T изменяются в пределах: $0,5 \leq \alpha_i \leq 0,7$; $0,2 \leq \alpha_f \leq 0,5$; $0,6 \leq \alpha_T \leq 0,7$ при $E \sim 10^5$ В/см и $T=300$ К. При увеличении температуры α_i и $\alpha_T \rightarrow 1$, а величина α_f практически не зависит от температуры в исследованном температурном интервале.

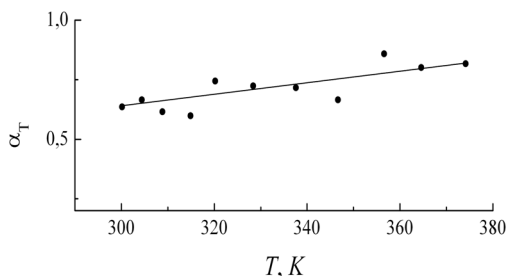


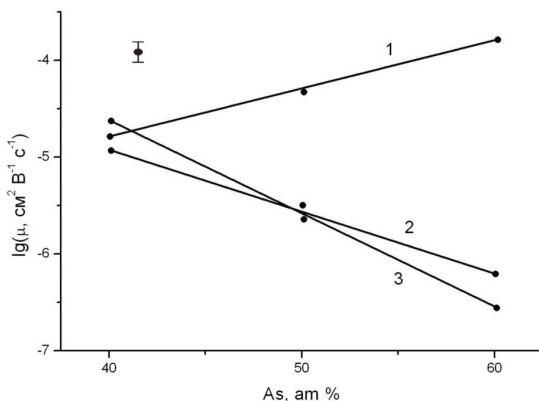
Рисунок 84 – Зависимость дисперсионного параметра α_T от температуры для ВЧ-пленок As_2Se_3

3.5.2 Дрейфовая подвижность носителей заряда в аморфных пленках ХСП системы As-Se

Для выяснения причины экспериментально обнаруженного факта биполярного переноса носителей заряда в структурно-модифицированных аморфных пленках модельного для ХСП стехиометрического состава As_2Se_3 были исследованы дрейфовые подвижности электронов и дырок в структурно-модифицированных пленках системы As-Se для составов As_2Se_8 , AsSe, As_3Se_2 и As_7Se_3 с разной концентраций мышьяка по отношению к стехиометрическому соотношению.

Исследования дрейфовой подвижности носителей заряда в ВЧ-пленках ХСП с избытком мышьяка ($AsSe$, As_3Se_2 и As_7Se_3) показали, что увеличение процентного содержания As приводит к наибольшему увеличению дрейфовой подвижности электронов [241, 245]. Так, например, в ВЧ-пленках ХСП состава As_3Se_2 дрейфовая подвижность электронов увеличивается до значения $\approx (3 \div 5) \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с) при $E = 10^5$ В/см и $T=300$ К (рисунок 85, кривая 1). Дрейфовая подвижность дырок уменьшается в ВЧ-пленках этих же составов с увеличением концентрации мышьяка (рисунок 85, кривая 2). Уменьшение дрейфовой подвижности дырок с ростом концентрации мышьяка характерно также для ТИ-пленок (рисунок 85, кривая 3). Но в этом случае наблюдается более резкое уменьшение μ_p . В ВЧ-пленках состава As_2Se_8 (с избытком селена) $\mu_n = (2 \div 5) \cdot 10^{-6}$

$\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Переходной фототок, соответствующий дрейфу дырок, в пленках этого состава резко уменьшается со временем. При анализе такой кривой даже в двойном логарифмическом масштабе $\lg I - \lg t$ не обнаруживается характерная точки излома, соответствующая $t_{\text{пр}}$. Высокоомность исследуемых пленочных образцов As_2Se_8 , для которых $\sigma_{\text{к}} \sim 10^{-15} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, в данном случае исключает возможность искажения импульса переходного фототока дырок вследствие экранирования неравновесных носителей заряда, так как в этом случае $\tau_{\text{м}} > t_{\text{пр}}$.



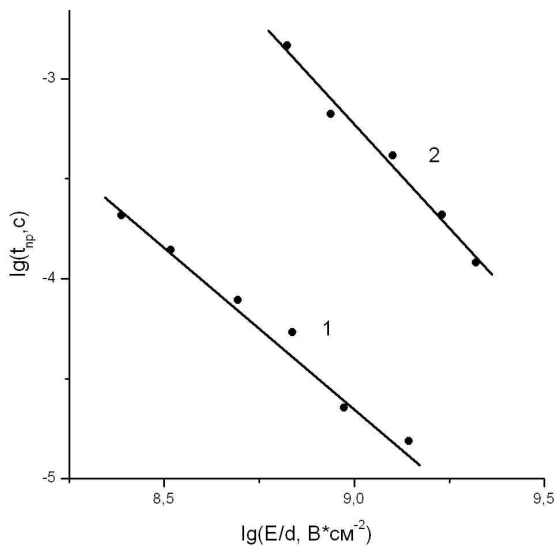
1, 2 – пленки, полученные ВЧ-распылением, 3 – пленки, полученные термическим испарением, $E = 10^5 \text{ В/см}$, $T = 300 \text{ К}$

Рисунок 85 – Зависимость дрейфовой подвижности электронов (1) и дырок (2, 3) от концентрации мышьяка в пленках системы As-Se

Дрейфовая подвижность электронов и дырок в ВЧ-пленках ХСП составов As_2Se_8 , AsSe и As_3Se_2 возрастает при увеличении напряженности электрического поля. В интервале исследуемых полей от $3 \cdot 10^4$ до $3 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ зависимости $\mu_{\text{p}}(E)$ и $\mu_{\text{n}}(E)$, также как и в As_2Se_3 , аппроксимируются экспоненциальной функцией: $\mu_{\text{p}}, \mu_{\text{n}} \sim \exp(E/E_0)$, где $E_0 = 10^5 \text{ В/см}$. Зависимости $t_{\text{пр}}$ от (E/d) описываются степенными функциями с различными значениями показателя степени для разных составов. Для ВЧ-пленок состава AsSe показатель степени для электронов равен 1,86, а для дырок он составляет 2,4 (рисунок 86).

У ВЧ-пленок состава As_3Se_2 для электронов также было получено значение $n = 1,86$ (рисунок 87, кривая 1), а у ВЧ-пленок состава As_2Se_8 показатель степени для электронов $n = 2,3$ (рисунок 87, кривая 2).

Дрейфовая подвижность носителей заряда μ_p и μ_n в интервале температур от 300 до 380 K возрастает с температурой по экспоненциальному закону. Энергия активации дрейфовых подвижностей электронов и дырок ВЧ-пленок ХСП системы As-Se разного состава приведены в таблице 3.3.

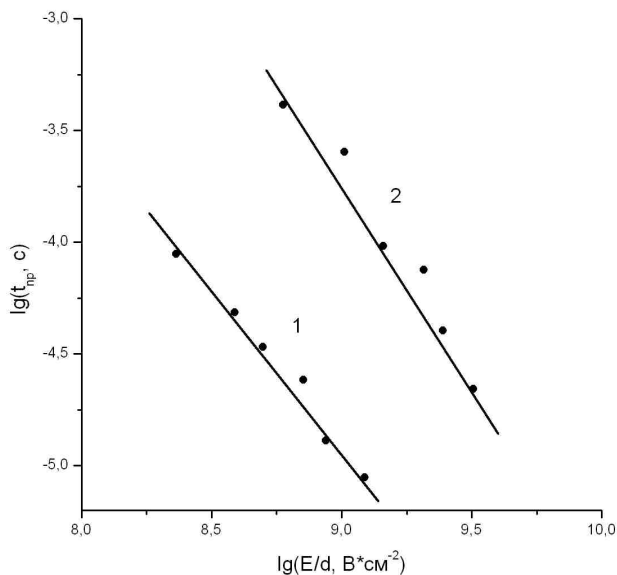


толщина образца $d = 2$ мкм

Рисунок 86 – Зависимость времени пролета электронов (1) и дырок (2) от отношения (E/d) для ВЧ-пленок ХСП состава AsSe

Отметим, что для ВЧ-пленок состава $a-As_7Se_3$ полевые и температурные зависимости подвижности электронов и дырок не приведены в связи с невозпроизводимостью результатов.

Анализ формы переходных фототоков ВЧ-пленок для всех исследуемых составов ХСП системы As-Se свидетельствует о дисперсионном характере переноса носителей заряда в этих ма-



1 – As_3Se_2 , 2 – As_2Se_8 , $d = 2$ мкм

Рисунок 87 – Зависимость времени пролета электронов от отношения (E/d) для пленок, полученных ВЧ методом

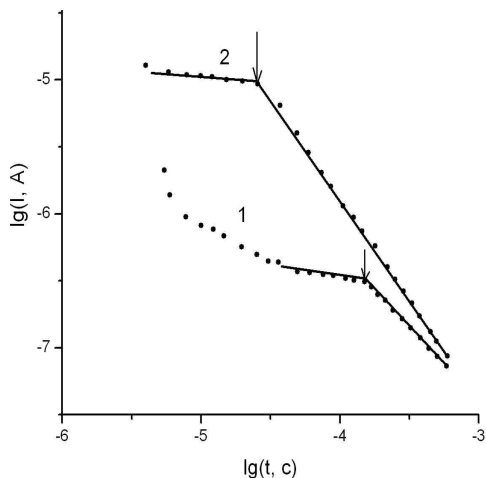
Таблица 3.3

Энергия активации дрейфовой подвижности носителей заряда у ВЧ-пленок ХСП системы As-Se разного состава

Состав	Тип носителей	Энергия активации, эВ
As_2Se_3	электроны	$0,52 \pm 0,03$
	дырки	$0,52 \pm 0,03$
AsSe	электроны	$0,48 \pm 0,03$
	дырки	$0,58 \pm 0,03$
As_3Se_2	электроны	$0,43 \pm 0,03$
	дырки	$0,61 \pm 0,03$

териалах. Вместе с тем в ВЧ-пленках ХСП состава As_2Se_8 , наряду с высокодисперсионным переходным фототоком дырок, наблюдается переходной ток электронов, одновременно прояв-

ляющий характеристики нормального и аномального переноса (рисунок 88).



1 – 20 В, 2 – 40 В, $d = 2$ мкм

Рисунок 88 – Переходные фототоки электронов в ВЧ-пленках As_2Se_8

На экспериментальных кривых I от t имеется «плато» ($\alpha_i \approx 1$). Наличие «плато» на кривой $I(t)$ свидетельствует о квазиравновесном переносе электронов. В этом случае в момент времени $t = d/(\mu_n \cdot E)$ участок «плато» должен смениться резким спадом тока, причем длительность интервала спада должна быть намного короче, чем продолжительность квазистационарного интервала, в течение которого пакет носителей заряда полностью находится внутри образца.

На зависимости $I(t)$ (рисунок 88) при $t > t_{пр}$ имеет место длительный спад тока, что не соответствует режиму квазиравновесного транспорта. Форма кривой переходного фототока различна в зависимости от того, успевает или не успевает устанавливаться тепловое равновесие между подвижными и локализованными носителями до момента, когда большинство носителей покидают образец. Поэтому одновременное сочетание признаков нормального и аномального механизмов переноса можно объяс-

нить, предположив существование в материале носителей заряда, движущихся с разными подвижностями.

Согласно теоретической работе [246], такие характеристики переноса проявляются в пленках с немонотонным энергетическим распределением локализованных состояний. В этих условиях внутри временного интервала дисперсионного переноса существует участок, на котором перенос происходит в квазиравновесном режиме.

Таким образом, у ВЧ-пленок ХСП системы As-Se по мере роста концентрации мышьяка наблюдается увеличение величины μ_n и уменьшение величины μ_p (рисунок 87). В пленках As_3Se_2 и As_7Se_3 дрейфовая подвижность электронов более чем на два порядка величины превышает дрейфовую подвижность дырок, что свидетельствует о монополярном электронном механизме переноса носителей заряда. Перенос носителей заряда в системе As-Se носит дисперсионный характер за исключением состава As_2Se_8 , в котором наблюдается одновременное проявление признаков квазиравновесного и дисперсионного переноса электронов.

3.5.3 Дрейфовая подвижность носителей заряда в аморфных пленках As_2S_3 , полученных ВЧ и ТИ методами

На рисунках 89 и 90 приведены переходные фототоки электронов и дырок ТИ- и ВЧ-пленок As_2S_3 при 300 K и 438 K и напряженности электрического поля $E = 10^5$ В/см [212]. В наших экспериментах температура 438 K была выбрана для сравнения полученных результатов по дрейфовой подвижности носителей заряда в ТИ-пленках As_2S_3 с результатами работы [247], в которой наиболее подробно исследованы процессы переноса дырок в пленках As_2S_3 , полученных термическим испарением.

Из сравнения результатов, приведенных на рисунках, видно, что переходные фототоки электронов и дырок ТИ- и ВЧ-пленок существенно различаются. У ТИ-пленок как при комнатной температуре (рисунок 89, а), так и при $T=438$ K (рисунок 89, б), переходной фототок дырок (кривая 1) намного превышает переходной фототок электронов (кривая 2), и эти фототоки резко уменьшаются со временем. Однако фототок электронов уменьшается гораздо быстрее, чем фототок дырок, что, по-видимому, связано с быстрым захватом электронов на глубокие ловушки. В результате все инжекти-

рованные электроны и большинство дырок не достигают противоположного электрода. При температуре 438 K (рисунок 89) также имеет место резкий спад фототока электронов. У дырок такой резкий спад не обнаруживается. Рассчитанная величина дрейфовой подвижности дырок ТИ-пленок As_2S_3 при $T = 438 \text{ K}$ и $E=10^5 \text{ В/см}$ составляет $\mu_p \sim 10^{-7} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [247].

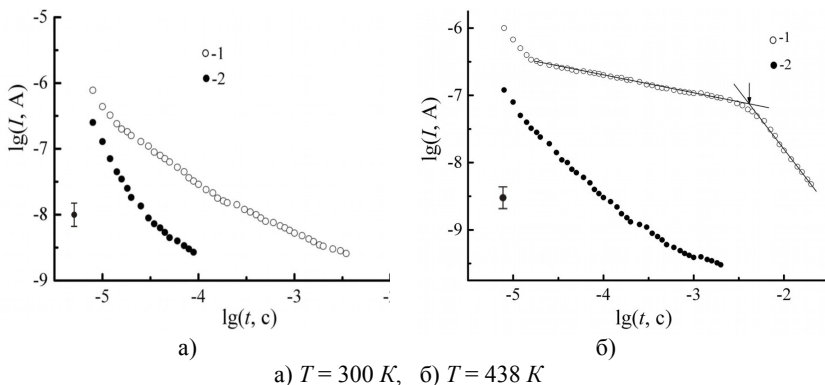
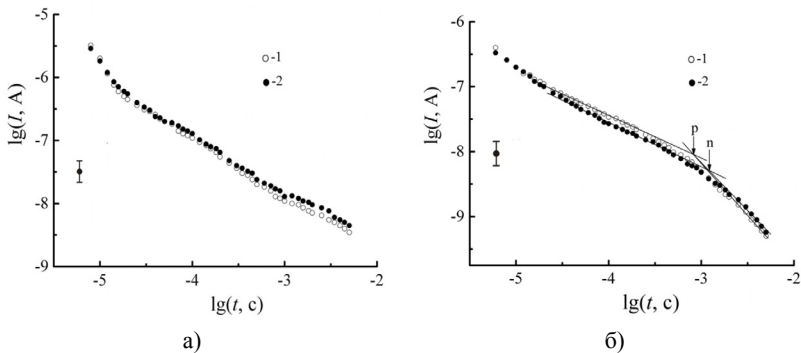


Рисунок 89 – Переходной фототок дырок (1) и электронов (2) в ТИ-пленках As_2S_3 при разных температурах

У ВЧ-пленок As_2S_3 при $T = 300 \text{ K}$ (рисунок 90, а), также как и у ТИ-пленок, наблюдается резкое уменьшение переходного фототока инжектированных носителей, но существенным отличием является то, что фототоки электронов и дырок практически одинаковы и сравнимы по величине с переходным фототоком дырок в ТИ-пленках. При $T=438 \text{ K}$ (рисунок 90, б) на кривых переходных фототоков электронов и дырок наблюдается характерный излом.

Подвижности электронов и дырок в ВЧ-пленках As_2S_3 при $T=438 \text{ K}$ и $E=10^5 \text{ В/см}$ совпадают и составляют $\mu_n \approx \mu_p \sim 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Необходимо отметить, что одинаковые по величине переходные фототоки электронов и дырок в ВЧ-пленках наблюдаются и в полях меньшей напряженности. Отсюда следует, что подвижные электроны в ВЧ-пленках появляются не за счет эффектов, происходящих в сильных электрических полях.

Важно отметить, что общие закономерности в переносе носителей заряда, характерные для ТИ- и ВЧ-пленок As_2Se_3 и As_2S_3 , были обнаружены нами и для аморфных пленок ХСП тройного состава $As_{40}Se_{30}S_{30}$, полученных ТИ и ВЧ методами [230].



а) $T = 300 K$, б) $T = 438 K$

Рисунок 90 – Переходной фототок дырок (1) и электронов (2) в ВЧ-пленках а- As_2S_3 при разных температурах

Таким образом, в ВЧ-пленках As_2S_3 , также как и в ВЧ-пленках As_2Se_3 , подвижными носителями заряда являются как дырки, так и электроны с практически одинаковыми значениями подвижности μ_n и μ_p , т.е. имеет место биполярный перенос носителей заряда [248-251].

3.5.4 Влияние фотоструктурных превращений на дрейфовую подвижность носителей заряда в ВЧ-пленках ХСП

Важной особенностью мышьякосодержащих ХСП, вытекающей, по-видимому, из термодинамической неравновесности стеклообразного состояния, являются реверсивные изменения оптических, фотоэлектрических и физико-химических свойств в цикле облучение светом-отжиг без изменения стеклообразного состояния (реверсивные фотостимулированные превращения). Большинство исследователей связывают фотостимулированные изменения свойств ХСП с перестройкой их атомной структуры, происходящей при электронных переходах, вызванных потоком фотонов [158, 252, 253]. В свою очередь структурная перестрой-

ка вызывает изменения в электронном спектре как в разрешенных, так и в запрещенных энергетических зонах.

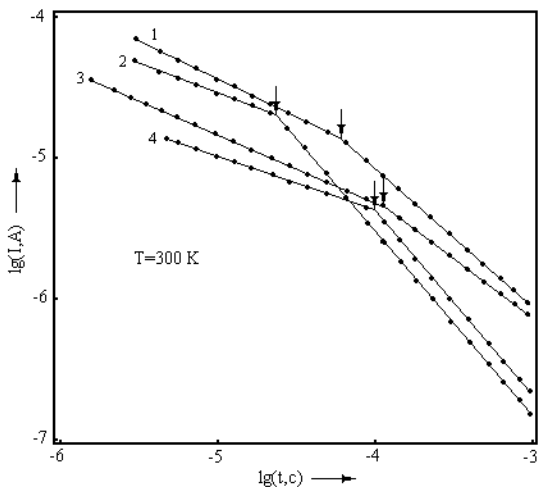
С этой точки зрения исследование дрейфовой подвижности носителей заряда в ХСП, претерпевающих фотостимулированные изменения, позволяет выяснить характер изменения в спектре локализованных состояний, обусловленный структурными превращениями. Наличие в ВЧ-пленках ХСП системы As-Se подвижных носителей обоих знаков позволяет следить за изменением локализованных состояний, контролирующей подвижность как электронов, так и дырок [254, 255].

Следует отметить, что фотостимулированные изменения дрейфовой подвижности дырок довольно подробно изучены для ТИ-пленок ХСП состава AsSe [166]. В связи с этим подобные исследования проведены нами для ВЧ-пленок этого состава.

Свежеприготовленные пленки отжигались при $T = 430 \text{ K}$ в течение 30 минут с целью устранения частичной засветки образцов в процессе изготовления. Пленки облучались светом He-Ne лазера с $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ и мощностью 35 мВт в течение 30 мин. Верхний полупрозрачный алюминиевый электрод осаждался после облучения.

В процессе облучения предварительно отожженных пленок AsSe достигалась максимальная величина фотопотемнения, которая контролировалась по спектральным характеристикам пропускания света. Величина сдвига края спектральной зависимости пропускания в длинноволновую область спектра составляла $\sim 0,05 \text{ эВ}$. Вышеприведенный режим отжига достаточно хорошо восстанавливал начальные оптические свойства пленок.

На рисунке 91 приведены кривые спада переходных фототоков электронов и дырок в необлученных и облученных светом ВЧ-пленках AsSe [255]. Как видно из рисунка, после облучения величина фототоков, соответствующих дрейфу электронов и дырок, существенно уменьшается, а время пролета увеличивается в 3 – 4 раза. При этом время пролета электронов увеличивается несколько больше, чем дырок. Отжиг облученных образцов приводит к восстановлению первоначального значения времени пролета и амплитудных значений переходных фототоков электронов и дырок.



1, 2 – отожженные пленки; 3, 4 – пленки, облученные при 300 K и $E=10^5$ В/см

Рисунок 91 –Переходные фототоки дырок (1,3) и электронов (2,4) в ВЧ-пленках AsSe

Энергии активации дрейфовой подвижности дырок ε_{np} и электронов ε_{en} в интервале температур от 300 до 360 K практически не меняются при облучении и составляют, также как и для необлученных образцов, 0,58 эВ и 0,48 эВ, соответственно [245, 254]. Анализ дисперсионных параметров α_i и α_f свидетельствует о некоторой трансформации формы переходных фототоков. Для облученных пленок установлена несколько большая протяженность спада фототока как для электронов, так и для дырок при временах $t > t_{np}$, что свидетельствует об уменьшении величины параметра α_f . Величина дисперсионного параметра α_i в цикле облучение светом – отжиг практически не меняется. Аналогичные, но менее выраженные фотостимулированные изменения как μ_p , так и μ_n имели место и у ВЧ-пленок As_2Se_3 .

Изменения параметров дрейфа (величина фототока, время пролета и, соответственно, дрейфовые подвижности μ_p и μ_n), реверсивны в процессах облучение – отжиг. Однако, в отличие от ТИ-пленок ХСП состава AsSe, в которых при облучении дрейфовая подвижность дырок уменьшается на два порядка величи-

ны и возрастает ее энергия активации [166], в ВЧ-пленках этого же состава фотоструктурные превращения менее выражены, что свидетельствует о более жесткой структуре этих пленок.

3.6. Спектр электронных состояний в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП

Рассмотрим формирование спектра электронных состояний (краев энергетических зон и спектра локализованных состояний) в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП на основе результатов исследования их электронных свойств.

Низкие значения дрейфовой подвижности носителей заряда в структурно-модифицированных аморфных пленках мышьяко-содержащих ХСП, ее увеличение с температурой по экспоненциальному закону и большие значения предэкспоненциального множителя свидетельствуют в пользу механизма переноса, при котором величина подвижности ограничена вследствие многократного захвата носителей заряда на локализованные состояния [1, 166].

Если локализованные состояния являются U^- -центрами, представляющими собой заряженные дефекты D^+ и D^- , то, согласно [88], величина энергии активации дрейфовой подвижности должна составлять примерно половину энергии фотонов, излучаемых при фотолюминесценции, и энергии активации проводимости, измеренной на постоянном токе. Выполнение этих условий для ТИ-пленок мышьякосодержащих ХСП подтверждено результатами многочисленных исследований, обзор которых приведен в [166]. Из результатов изучения электрических и оптических свойств и фотолюминесценции следует, что для ВЧ-пленок As_2Se_3 эти условия также выполняются [196, 212, 217]. Следовательно, можно сделать заключение, что в ВЧ-пленках, также как и в ТИ-пленках, локализованными состояниями, контролирующими перенос носителей заряда, являются U^- -центры.

Выражение для дрейфовой подвижности носителей заряда в случае переноса, контролируемого их захватом на дискретный уровень ловушек, имеет вид [166]

$$\mu = \mu_0(N/N_t)\exp(-\varepsilon_t/kT), \quad (3.3)$$

где μ_0 и N – подвижность носителей и эффективная плотность состояний в разрешенной энергетической зоне, соответственно, N_t – плотность ловушек (локализованных состояний), ε_t – энергетическое положение дискретного уровня ловушек относительно края разрешенной зоны, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Поскольку энергетическое положение дискретного уровня ловушек ε_t относительно края разрешенной зоны соответствует энергии активации дрейфовой подвижности носителей заряда ε_{μ} , и в роли ловушек для электронов и дырок выступают собственные заряженные дефекты структуры D^+ и D^- , выражение (3) для μ_n и μ_p принимает вид

$$\mu_e = \mu_{0n}(N_c/[D^+])\exp(-\varepsilon_{\mu n}/kT), \quad (3.4)$$

$$\mu_p = \mu_{0p}(N_v/[D^-])\exp(-\varepsilon_{\mu p}/kT), \quad (3.5)$$

где $[D^+]$ и $[D^-]$ – концентрация центров, контролирующих перенос электронов и дырок, соответственно, $\varepsilon_{\mu n}$ и $\varepsilon_{\mu p}$ – энергия активации дрейфовой подвижности электронов и дырок (энергетическое положение D^+ и D^- -центров относительно краев соответствующих разрешенных зон).

Проведем оценку концентрации D^+ и D^- центров в пленках системы As-Se, используя выражения (3.4) и (3.5) [248].

Для ТИ-пленок As_2Se_3 при $\varepsilon_{\mu p} = 0,52$ эВ и $\mu_p \approx 2 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в предположении, что $\mu_{0p} = 10$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $N_v = 10^{19}$ см^{-3} [1, 166], концентрация $[D^-] \approx 10^{16}$ см^{-3} и $[D^+][D^-] \approx 10^{32}$ см^{-6} , что хорошо согласуется с литературными данными [5]. Концентрация D^- центров для составов AsSe и As_3Se_2 с избытком мышьяка также составляет $\approx 10^{16}$ см^{-3} . Дрейфовая подвижность электронов у ТИ-пленок As_2Se_3 существенно меньше дрейфовой подвижности дырок и составляет $\mu_e \leq 10^{-7}$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [5]. С учетом того, что $[D^+] = [D^-] \approx 10^{16}$ см^{-3} , и центры расположены по энергии симметрично относительно уровня Ферми, можно полагать, что $\varepsilon_{\mu p} \approx \varepsilon_{\mu n}$. В этом случае величина подвижности электронов в зоне проводимости μ_{0n} , определенная из выражения (3.4), имеет значение $\approx 0,1$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

У ВЧ-пленок As_2Se_3 наблюдается равенство значений $\mu_p \approx \mu_n$, $\varepsilon_{\text{пр}} \approx \varepsilon_{\text{ин}}$, и величины μ_p , μ_n совпадают с μ_p у ТИ-пленок этого состава. Следовательно, для оценки концентрации заряженных центров, контролирурующих перенос дырок в ВЧ-пленках исследуемых составов, можно положить $\mu_{0p} \approx 10 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Концентрация D^- -центров при $N_v = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ составляет, так же, как и в ТИ-пленках, $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и не зависит от содержания мышьяка.

Для оценки концентрации D^+ -центров, контролирующих перенос электронов в ВЧ-пленках исследуемых составов, следует рассмотреть два предельных случая, когда $\mu_{0n} \approx 10$ и $\approx 0,1 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [248]. Оценка концентрации D^+ -центров при $N_c = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в первом случае дает значение $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, во втором – $[D^+] \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Поскольку для D^+ и D^- -центров должен выполняться закон электронейтральности [5], то во втором случае в ВЧ-пленках, помимо D^+ -центров, должны присутствовать другие положительно заряженные центры – A^+ , концентрацию которых можно оценить, исходя из уравнения электронейтральности

$$[D^+] + [A^+] = [D^-]. \quad (3.6)$$

Оценка концентрации $[A^+]$ -центров дает значение $\approx 0,99 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Заряженные A^+ -центры по-видимому, представляют собой мелкие ионизированные доноры, существенно не влияющие на перенос электронов.

Из проведенной выше оценки следует, что в пределах погрешности эксперимента концентрация D^- и D^+ -центров, контролирующих перенос дырок в ТИ-пленках и электронов и дырок в ВЧ-пленках исследуемых составов системы As-Se, не зависит от содержания мышьяка. В этом случае изменение дрейфовых подвижностей носителей заряда с увеличением концентрации мышьяка в пленках должно быть связано с изменением энергетического положения D^- и D^+ -центров в результате изменения в энергетическом положении соответствующих краев разрешенных зон E_v и E_c .

Для выяснения возможных причин изменения энергетического положения E_c и E_v в пленках системы As-Se и появления подвижных электронов в ВЧ-пленках этой системы и пленках состава As_2S_3 рассмотрим формирование спектра электронных состояний, содержащего U^- -центры, из орбиталей гомосвязей

Se, S и As. Считается, что в мышьякосодержащих ХСП, как в монокристаллических образцах, так и в ТИ-пленках, край валентной зоны и соответствующий хвост плотности состояний формируются, в основном, из несвязывающих орбиталей неподеленных пар LP -электронов атомов селена (серы), так как связывающие орбитали (σ) атомов мышьяка и селена (серы) расположены существенно ниже по энергии (рисунок 92) [5]. Хвост плотности состояний валентной зоны незначительный и не играет существенной роли в захвате носителей, так что дрейфовая подвижность дырок контролируется более глубокими локализованными состояниями – D^- -центрами [166]. В отличие от этого, край зоны проводимости формируется антисвязывающими орбиталями (σ^*) как атомов мышьяка, так и селена (серы) [166]. Поскольку антисвязывающие орбитали атомов мышьяка σ^*_{As} расположены ниже по энергии антисвязывающих орбиталей атомов селена σ^*_{Se} и серы σ^*_S , то это приводит к существенному хвосту плотности состояний. В этом случае дрейфовая подвижность электронов контролируется не D^+ -центрами, а более глубокими локализованными состояниями хвоста зоны проводимости, что и приводит к значительно более низкой, по сравнению с дырочной, подвижности электронов.

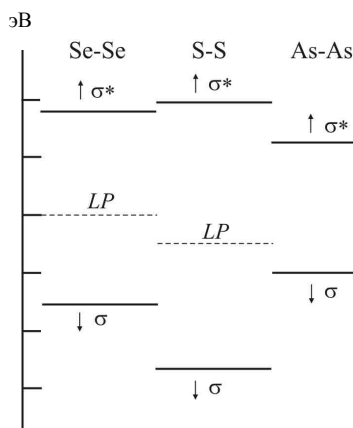


Рисунок 92– Относительное положение орбиталей гомосвязей Se, S и As [166]

Уменьшение концентрации Se в пленках приводит, по-видимому, к уменьшению валентной зоны, созданной LP -электронами атомов Se. Следовательно, должно происходить понижение (относительно середины запрещенной зоны) энергетического положения края валентной зоны E_v , что и приводит к увеличению энергетического положения D^- -центров относительно E_v и, как следствие, к увеличению дрейфовой подвижности дырок.

Наличие подвижных электронов в структурно-модифицированных аморфных пленках системы As-Se и состава As_2S_3 свидетельствует об отсутствии их захвата на глубокие ловушки, т.е. в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП хвост плотности состояний зоны проводимости, видимо, значительно меньше, чем в ТИ-пленках, и перенос электронов в этом случае контролируется D^+ -центрами. Для объяснения этого факта следует предположить, что, в отличие от ТИ-пленок, край зоны проводимости у ВЧ-пленок формируется, в основном, антисвязывающими орбиталями атомов мышьяка. Причем, часть атомов мышьяка, по-видимому, может находиться в заряженном состоянии, создавая мелкие донорные уровни A^+ , ионизированные при комнатной температуре, концентрация которых может достигать $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. С увеличением концентрации атомов мышьяка в пленках возрастает концентрация гомосвязей As-As, происходит размытие края зоны проводимости E_c и понижение его энергетического положения относительно середины запрещенной зоны. Это приводит к уменьшению энергетического положения D^- -центров относительно E_c , что и является причиной увеличения дрейфовой подвижности электронов. Отметим, что изменения в энергетическом положении края зоны проводимости E_c более существенны, чем изменения в энергетическом положении края валентной зоны E_v , и с увеличением концентрации атомов мышьяка в пленках наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны E_g .

Если предложенные модельные представления относительно формирования спектра электронных состояний ВЧ-пленок системы As-Se являются верными, то ВЧ-пленки должны иметь меньшие значения E_g по сравнению с ТИ-пленками, характеризоваться наличием заметных флуктуаций края зоны проводимости E_c и иметь существенные отличия в атомной структуре. Все вышеперечисленные отличия свойств ВЧ-пленок от ТИ-пленок установлены нами при сравнительном изучении их электронных свойств и атомной структуры с использованием методов рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света [187, 196, 200, 210, 212].

Рассмотрим более детально спектр локализованных электронных состояний в структурно-модифицированных аморфных пленках As_2Se_3 . Исследования зависимости дрейфовой подвиж-

ности электронов и дырок в ВЧ-пленках As_2Se_3 от напряженности электрического поля, температуры и толщины образцов позволило выявить основные закономерности в изменении дисперсионных параметров, поведение которых, в свою очередь, отражает основные закономерности переноса носителей заряда в исследуемых некристаллических материалах.

Экспериментально установленная зависимость дисперсионных параметров от температуры и зависимость энергии активации дрейфовой подвижности от толщины образцов свидетельствует о наличии широкого энергетического распределения локализованных состояний, контролирующих перенос. Наличие квазинепрерывного спектра локализованных состояний в запрещенной зоне исследуемых ХСП в данном случае является причиной возникновения дисперсии времени пролета носителей заряда.

Анализ результатов исследований дисперсионного переноса, проведенный для ВЧ-пленок As_2Se_3 , позволяет определить вид энергетического распределения локализованных состояний, контролирующих перенос электронов и дырок. Для этого использовалась методика, развитая в работах Архипова В.И. и Руденко А.И. [257, 258], которая предполагает выбор функции распределения локализованных состояний $n(\varepsilon)$, позволяющей описать экспериментальные данные на основании аналитических выражений для переходного тока и времени пролета, полученных в условиях неравновесного переноса. С этой целью для заданной функции $n(\varepsilon)$ определяются аналитические выражения, описывающие дисперсионные параметры α_i , α_f , α_T и их зависимости от напряженности электрического поля, толщины и температуры. Аналогичные аналитические выражения определяются и для энергии активации дрейфовой подвижности ε_u . Затем производится сопоставление расчетных данных этих параметров с экспериментально определенными значениями, и по результатам сопоставления делается вывод о наиболее вероятном характере распределения плотности локализованных состояний.

Так в [258] показано, что в случае экспоненциального распределения плотности состояний вида $n(\varepsilon) = (N_f/\varepsilon_0)\exp(-\varepsilon/\varepsilon_0)$, где ε_0 – характерная глубина распределения, форма переходного фототока $I(t)$ обладает определенной «универсальностью»: $I(t)$, полученные при различных значениях поля и толщины, после нор-

мализации сливаются в одну «универсальную» кривую. В этом случае

$$\alpha_i = \alpha_f = \alpha_T = kT / \varepsilon_0 = \text{const}(E / d). \quad (3.7)$$

Вместе с тем величина энергии активации дрейфовой подвижности оказывается зависящей от поля и толщины

$$\varepsilon_\mu = \varepsilon_0 \ln(d / \sqrt{2} \mu_0 \tau_0 E). \quad (3.8)$$

Поскольку в [166] для массивных образцов и ТИ-пленок As_2Se_3 предполагается наличие экспоненциального распределения плотности локализованных состояний, то проведем анализ полученных экспериментальных данных для структурно-модифицированных аморфных пленок As_2Se_3 применительно к экспоненциальному виду распределения.

Как следует из уравнения (3.7), в случае экспоненциального распределения локализованных состояний величины дисперсионных параметров должны быть равными и не зависящими от толщины пленок и напряженности электрического поля. Экспериментальные значения дисперсионных параметров составляют $\alpha_i \approx \alpha_T \approx 0,7$, но с другой стороны α_i и $\alpha_T > \alpha_f$. Кроме того, с точки зрения экспоненциальной функции распределения невозможно объяснить установленную зависимость дисперсионных параметров от толщины и напряженности электрического поля (рисунки 80 и 81). Таким образом, полученные экспериментальные данные для ВЧ-пленок ХСП состава As_2Se_3 не согласуются с моделью экспоненциального распределения плотности локализованных состояний в запрещенной зоне. Поэтому для идентификации энергетического распределения локализованных состояний в аморфных пленках ХСП состава As_2Se_3 предлагается модель распределения, близкого к гауссовому

$$n(\varepsilon) = 2N_t [(\varepsilon - \varepsilon_t) / \varepsilon_0^2] \exp[-(\varepsilon - \varepsilon_t)^2 / \varepsilon_0^2],$$

где ε_t – энергия, соответствующая максимуму распределения, ε_0 – энергия, характеризующая ширину распределения.

Как показано в [257], функция распределения такого вида дает следующие выражения для дисперсионных параметров

$$\alpha_i = 2(kT / \varepsilon_o) [\ln(d / \sqrt{2} \mu_o \tau_o E)]^{1/2} \{1 + [1/2 \ln(d / \sqrt{2} \mu_o \tau_o E)]\}, \quad (3.9)$$

$$\alpha_f = 2(kT / \varepsilon_o) [\ln(d / \sqrt{2} \mu_o \tau_o E)]^{1/2} \{1 - [1/2 \ln(d / \sqrt{2} \mu_o \tau_o E)]\}, \quad (3.10)$$

$$\alpha_T = 2(kT / \varepsilon_o) [\ln(d / \sqrt{2} \mu_o \tau_o E)]^{1/2}, \quad (3.11)$$

а для энергии активации дрейфовой подвижности носителей заряда выражение вида

$$\varepsilon_\mu = \varepsilon_i + \varepsilon_o [\ln(d / \sqrt{2} \mu_o \tau_o E)]^{1/2}, \quad (3.12)$$

где μ_o и τ_o – подвижность и время жизни носителей заряда, соответственно.

Как видно из выражений (3.9) – (3.11), значения дисперсионных параметров отличаются друг от друга и зависят от E и d , что согласуется с экспериментальными результатами (рисунки 80 и 81).

Сопоставление расчетных значений $\alpha_i, \alpha_f, \alpha_T$ и экспериментальных данных показало, что достаточно хорошее соответствие между ними достигается при значениях $\varepsilon_o = 0,15$ эВ и $\mu_o \tau_o = 10^{-10}$ см²/В.

Подстановка в выражение (3.12) значений энергий активации, полученных при различных толщинах и напряженности электрического поля, позволило определить положение максимума функции распределения $\varepsilon_{i1} = \varepsilon_{i2} = 0,5$ эВ. Максимумы функции распределения плотности локализованных состояний как для электронов, так и для дырок в ВЧ-пленках As₂Se₃ смещены вглубь запрещенной зоны на величину $\varepsilon_i \approx 0,5$ эВ.

Таким образом, в структурно-модифицированных ВЧ пленках ХСП состава As₂Se₃ имеет место уширение квазидискретных уровней локализованных состояний с $\varepsilon_i \approx 0,5$ эВ, которое аппроксимируется гауссовым распределением плотности состоя-

ний. Особенность распределения в данном случае состоит в том, что оно расположено симметрично относительно середины запрещенной зоны, что обуславливает практически полную идентичность основных характеристик переноса электронов и дырок в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП состава As_2Se_3 .

В случае выделенного уровня локализованных состояний, согласно соотношению

$$\mu = \mu_0(N_c/N_t)\exp(-\varepsilon_u/kT),$$

оценка концентрации локализованных состояний, ограничивающих подвижность электронов и дырок в ВЧ-пленках As_2Se_3 , при $\mu \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $N_c = N_v = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\mu_0 = 10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $\varepsilon_u = (0,52 \pm 0,03) \text{ эВ}$ дает величину $N_t \sim 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сечение захвата ловушек можно оценить, используя выражение $S = 1/\tau_0 \nu N_t$. При $\tau_0 = 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ и тепловой скорости носителей заряда $\nu = 10^7 \text{ см/с}$ получаем значение $S = 10^{-13} \text{ см}^2$.

Рассмотрим природу собственных заряженных дефектов структуры $D^+ - D^-$ и формирование спектра локализованных состояний для структурно-модифицированных аморфных пленок ХСП состава As_2Se_3 с позиций модели КАФ [89] (раздел 1). Согласно этой модели, дефекты D^+ и D^- представляют собой заряженные положительно и отрицательно пары атомов мышьяка (${}_{sp}P_4^+ - {}_pP_2^-$) и селена ($C_3^+ - C_1^-$) с переменной валентностью. В [89] значения энергии активации дрейфовой подвижности дырок для массивных образцов и ТИ-пленок As_2Se_3 связываются с положением уровней, соответствующих заряженным дефектам C_1^- (рисунок 93). Уровни состояний, соответствующих ${}_pP_2^-$ центрам, располагаются вблизи уровня Ферми, а уровни локализованных состояний, соответствующих заряженным дефектам ${}_{sp}P_4^+$, расположены ближе к зоне проводимости по сравнению с заряженными дефектами C_3^+ [89].

Исходя из этих представлений, монополярный дырочный характер переноса в массивных образцах As_2Se_3 и ТИ-пленках

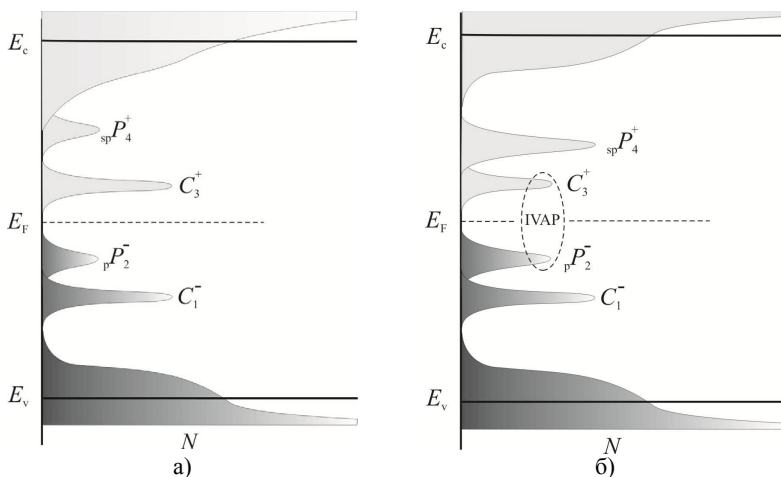


Рисунок 93 – Модель энергетического распределения локализованных состояний в ТИ- (а) и ВЧ- (б) пленках As_2Se_3

этого же состава обусловлен интенсивным захватом электронов глубокими центрами C_3^+ . При этом дырки находятся в квазиравновесии с центрами C_1^- , захват и освобождение с которых ограничивает их подвижность. Следовательно, в данном случае в ХСП состава As_2Se_3 для процессов переноса сохраняется неизменной дефектная структура, характерная для стеклообразного Se.

Наличие подвижных электронов в структурно-модифицированных пленках ХСП состава As_2Se_3 свидетельствует об особенностях спектра локализованных состояний в запрещенной зоне этого материала, обусловленных структурной модификацией. В спектре отсутствуют глубокие ловушки, ограничивающие подвижность электронов, а идентичность характеристик переноса электронов и дырок свидетельствует об одинаковом распределении по энергии локализованных состояний, контролирующих перенос этих носителей заряда. Наличие подвижных электронов и дырок в ВЧ-пленках As_2Se_3 с $\mu_p \approx \mu_n$ приводит к симметрии спектральной зависимости фотопроводимости и люкс-амперной характеристики относительно полярности приложенного напряжения в режиме продольной фотопроводимости.

Как было установлено (раздел 2), в структуре ВЧ-пленок As_2Se_3 , в отличие от структуры ТИ-пленок, присутствует значительная концентрация гомополярных связей As-As, что, по-видимому, приводит к увеличению концентрации $_{sp}P_4^+ - _pP_2^-$ центров.

С другой стороны, увеличение дрейфовой подвижности электронов с ростом концентрации мышьяка в ВЧ-пленках позволяет предположить, что, в отличие от ТИ-пленок, перенос электронов теперь контролируется либо дефектами мышьяка $_{sp}P_4^+$, либо суперпозицией дефектов $_{sp}P_4^+$ и C_3^+ .

Аналогичные соображения могут быть высказаны и применительно к ВЧ-пленкам ХСП состава $\text{As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$. Трансформация спектра локализованных состояний в результате структурной модификации, видимо, также приводит к исключению глубокого захвата электронов, что обуславливает биполярный характер наблюдаемых неравновесных процессов. При этом, как и в ВЧ-пленках As_2Se_3 , перенос электронов, в основном, контролируется дефектами мышьяка P_4^+ , а дырок – дефектами селена C_1^- . Добавление атомов серы в состав As_2Se_3 , по-видимому, влияет лишь на формирование краев разрешенных зон, так как их связывающие и антисвязывающие атомные орбитали лежат вне щели подвижности (рисунок 92). Возможно, это является причиной уменьшения дрейфовой подвижности электронов и дырок до значений $\mu_b \approx \mu_n \approx 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Исследование влияния фотоструктурных превращений на дрейфовую подвижность электронов и дырок в ВЧ-пленках As_2Se_3 и AsSe показало, что эти процессы в них значительно подавлены. Так, в ВЧ-пленках AsSe максимальная величина фотопотемнения соответствует максимальному сдвигу края оптического поглощения на величину $\sim 0,05$ эВ. Дрейфовая подвижность электронов и дырок при этом уменьшается в 3-4 раза без изменения энергии активации. В отличие от ВЧ-пленок, в ТИ-пленках аналогичного состава при одинаковых условиях эксперимента максимальная величина сдвига края оптического поглощения достигает значений $\sim 0,15$ эВ, при этом дрейфовая подвижность дырок уменьшается почти на два порядка величины [259]. Отличия в степени фотостимулированных изменений у ВЧ- и ТИ-пленок [245, 254, 255] объясняются различиями в их атомной структуре. Подавление фотостимулированных процессов в ВЧ-пленках по сравнению с ТИ-пленками, свидетельст-

вующее о более жесткой структуре ВЧ-пленок ХСП, на наш взгляд может быть обусловлено образованием пар с переменной валентностью, расположенных близко друг к другу. Такие связанные пары Кастанер назвал «интимными» парами с переменной валентностью (IVAP) [89].

Наиболее стабильными являются конфигурации интимных пар с переменной валентностью типа $(P_2^- - C_3^+)$. К выводу о стабильности таких конфигураций в ХСП приходят авторы работы [260], в которой методом термостимулированной деполяризации в пленках As_3Se_2 , полученных термическим испарением в вакууме, показано, что в процессе фотоструктурных превращений концентрация таких конфигураций меняется незначительно. Если расстояние между такими парами сравнимо с межатомным расстоянием, то они будут слабо воздействовать на дрейфовую подвижность носителей заряда, в отличие от других собственных заряженных дефектов структуры ХСП. Наличие стабильных конфигураций интимных пар с переменной валентностью типа $({}_p P_2^- - C_3^+)$, по-видимому, характерно и для структурно-модифицированных пленок системы As-Se. В этом случае перенос электронов в ВЧ-пленках контролируется более «мелкими» заряженными центрами типа ${}_{sp} P_4^+$. Некоторое уменьшение дрейфовых подвижностей электронов и дырок при фотостимулированных процессах, наблюдаемое в ВЧ-пленках, обусловлено, на наш взгляд, либо увеличением концентрации заряженных центров $(C_1^- - {}_{sp} P_4^+)$, либо увеличением их сечений захвата.

Таким образом, электронные процессы в структурно-модифицированных ВЧ-методом пленках мышьякосодержащих ХСП и в ТИ-пленках этих ХСП существенно отличаются. Это связано с тем, что изменения в атомной и локальной структуре этих пленок приводят к перестройке энергетического спектра электронов как в разрешенной, так и в запрещенной энергетических зонах.

Структурная модификация пленок мышьякосодержащих ХСП, приводящая к появлению биполярной и монополярной электронной фотопроводимости, расширяет возможности использования этих некристаллических полупроводников в качестве фоточувствительных слоев в электронных приборах и устройствах, а также в ксерографии и термопластической записи информации.

Глава 4 ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИМЕСНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Одним из перспективных методов управления свойствами ХСП является их легирование путем совместного высокочастотного ионно-плазменного сораспыления исходного полупроводникового материала и примеси переходного металла. Впервые это было установлено С. Овшинским для пленок ХСП сложного состава – $\text{Ge}_{0,32}\text{Te}_{0,32}\text{Se}_{0,32}\text{As}_{0,04}$, легированного Ni [137].

Изучение модифицированных примесью ХСП представляет большой научный интерес для физики полупроводников с некристаллической структурой, создавая возможность получения и исследования не только собственных, но и примесных некристаллических полупроводников [261, 262].

В данном разделе рассмотрены результаты исследования электронных свойств аморфных пленок селенида мышьяка, модифицированного примесью элементов разной химической природы: атомами металлов (М) Ni, Fe, Cu, Bi, Sn, Sm, Er, а также газов H_2 и O_2 . Кроме того, рассмотрено влияние изменения примесью Ni электронных свойств сульфида мышьяка и состава AsSe с избытком мышьяка.

4.1. Структура и состав пленок As_2Se_3 , модифицированных Ni

Модифицирование пленок ХСП металлами осуществлялось методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления комбинированной мишени из стеклообразного полупроводника и легирующего металла [187, 263] на частоте 13,56 МГц в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па. Введение примесей Н и О в пленки ХСП достигалось распылением мишени из ХСП в атмосфере смеси газов $\text{Ar}+\text{H}_2$ и $\text{Ar}+\text{O}_2$. Полезная мощность высокочастотного электромагнитного излучения не превышала 0,4

Вт/см². Температура подложек и мишени контролировалась, и она не превышала 350 K.

Свежеприготовленные пленочные образцы для стабилизации структуры и электронных свойств подвергались отжигу при температуре, близкой к температуре размягчения T_g .

Концентрация примеси в пленках варьировалась изменением соотношения площадей ХСП и металла на распыляемой мишени и определялась методом рентгеноспектрального микроанализа, а также расчетным путем по методике, предложенной в работе [264]. Этот метод заключается в определении парциальных толщин ХСП и примеси в приготовленной пленке. Толщина осажденной пленки в точке, отстоящей от геометрического центра подложки на расстоянии l , определяется выражением [264] (рисунок 94, а)

$$d(l) = A \cdot \varphi(l) \cdot t, \quad (4.1)$$

где $d(l)$ – толщина пленки в точке L ; A – приведенная скорость осаждения вещества мишени; $\varphi(l)$ – функция, учитывающая геометрию распылительной камеры; t – время осаждения.

В случае, когда мишень и подложка плоскопараллельны, и их геометрические центры находятся на одной вертикали, функция $\varphi(l)$ имеет вид

$$\varphi(l) = \frac{\pi}{2} \left(\frac{R^2 - D^2 - l^2}{\left[(R^2 + D^2 + l^2)^2 - 4R^2 l^2 \right]^{\frac{1}{2}}} + 1 \right), \quad (4.2)$$

где D – расстояние от мишени до подложки; R – радиус мишени; l – расстояние от центра подложки до точки L , в которой определяется толщина пленки.

При распылении комбинированной мишени (рисунок 94, б) в центре основной мишени располагался диск из материала модификатора с радиусом $r < R$. В этом случае толщина пленки в точке L состоит как бы из двух прослоек, первая из которых d_1 получается за счет распыления мишени в виде кольца шириной $\Delta R = R - r$ из вещества I. Вторая, d_2 – из распыления мишени в виде диска с радиусом r из вещества II. Общая толщина слоя в точке с координатой ρ будет определяться выражением

$$d(l) = d_1 + d_2 = A_1[\varphi_1(l) - \varphi_2(l)] \cdot t + A_2 \varphi_2(l) t, \quad (4.3)$$

где A_1 – приведенная скорость осаждения из полной мишени вещества 1; A_2 – приведенная скорость осаждения из мишени вещества 2; $\varphi_1(l)$ – функция, рассчитываемая из (4.1) с радиусом диска основного материала R ; $\varphi_2(l)$ – функция, рассчитываемая из (4.2) с радиусом диска модификатора r .

Умножив значения d_1 и d_2 на плотность ХСП (J_1) и модификатора (J_2) и поделив их на соответствующие молекулярные веса (m_1 и m_2), получим выражения для определения числа молекул ХСП (N_1) и модификатора (N_2)

$$\frac{A_1[\varphi_1(l) - \varphi_2(l)] \cdot t \cdot J_1}{m_1} = \frac{d_1 J_1}{m_1} = N_1, \quad (4.4)$$

$$\frac{A_2[\varphi_2(l)] \cdot t \cdot J_2}{m_2} = \frac{d_2 J_2}{m_2} = N_2.$$

Примем N_1 за единицу и составим пропорцию

$$N_1 = 1, \quad (4.5)$$

$$N_2 = X; \quad X = N_2/N_1,$$

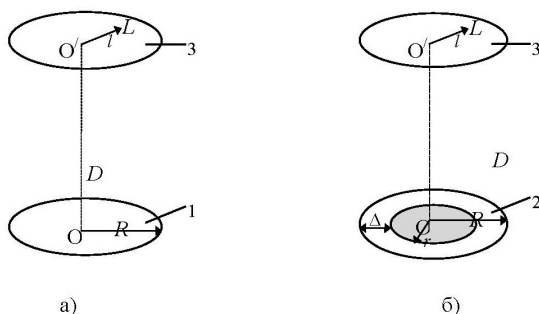
из которой определим концентрацию модификатора (M) в произвольной точке с координатой L в виде $(As_aSe_b) \cdot M_X$, где As_aSe_b – состав ХСП.

Далее можно определить концентрацию примеси в атомных процентах из пропорции

$$\frac{\text{количество атомов в составе ХСП} + X}{X - n} = 100\%$$

Для состава As_aSe_b получаем $(a+b+X) - 100\%$, откуда $n = (X - 100)/(a+b+X)$.

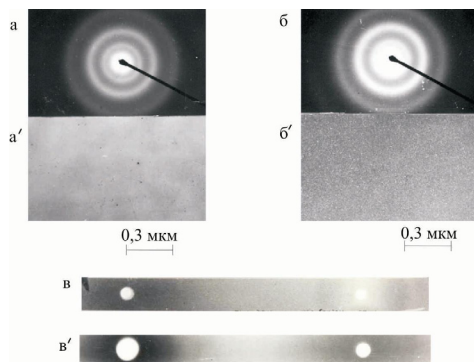
Концентрация примеси металлов в пленках As_2Se_3 , рассчитанная по приведенной методике и определенная экспериментально, достаточно хорошо совпадает для примесей никеля и висмута.



1 – простая мишень; 2 – комбинированная мишень; 3 – подложка;
 R – радиус мишени; $\Delta = (R - r)$ – ширина мишени в виде кольца из вещества I; r – радиус мишени из вещества II; D – расстояние от подложки до мишени

Рисунок 94 – Геометрия расположения мишени и подложки

Методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-100CX с разрешающей способностью $3,5 \text{ \AA}$ установлено, что ВЧ пленки As_2Se_3 имеют аморфную структуру с ближним порядком [186, 265] (рисунок 95 а).

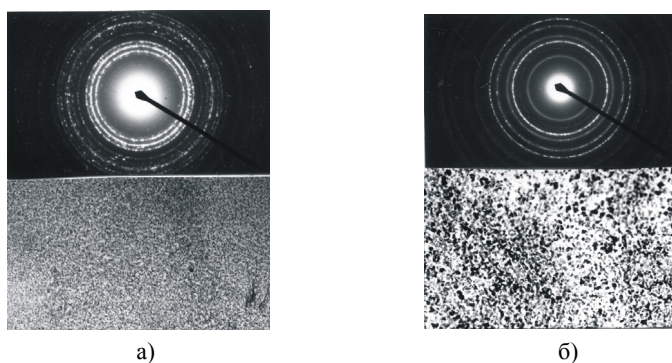


концентрация никеля 13,9 ат.%

Рисунок 95 – Типичные электронограммы (а, б), микрофотографии (а', б') и дебаграммы (в, в') ВЧ-пленок As_2Se_3 (а, а' и в') и $\text{As}_2\text{Se}_3<\text{Ni}>$ (б, б' и в')

Электроннограммы модифицированных пленок $As_2Se_3<Ni>$ также типичны для аморфного состояния (рисунок 95, б). Микроструктура этих пленок мелкодисперсная с наличием микронеднородностей размером ~ 5 нм (рисунок 95, б') [265]. Дебаеграммы пленок микронной толщины также имеют вид, типичный для аморфного состояния (рисунок 95, в).

Существенно, что прогрев пленок $As_2Se_3<Ni>$ электронным лучом приводит к их кристаллизации. Причем пленки кристаллизуются в разные кристаллические структуры в зависимости от концентрации примеси никеля (рисунок 96).



концентрация никеля: а – 8,0; б – 13,9 ат.%

Рисунок 96 – Электроннограммы и микрофотографии пленок $As_2Se_3<Ni>$ после прогрева электронным лучом

Элементный состав пленок и однородность распределения составляющих их атомов определялись методом Оже-спектроскопии при энергии электронов $E_p=3$ кэВ [265]. Типичный Оже-спектр ВЧ-пленок $As_2Se_3<Ni>$ приведен на рисунке 97. Анализ элементного состава пленок по Оже-спектрам после ионной очистки их поверхности показал, что в пленках, наряду с основными элементами, присутствуют включения S, C и O, но концентрация этих элементов много меньше 1%. Соотношение основных компонентов As, Se и Ni в пленках соответствует составу, определенному методом рентгеноспектрального микроанализа. Кроме того, они равномерно распределены по объему пленки (таблица 4.1).

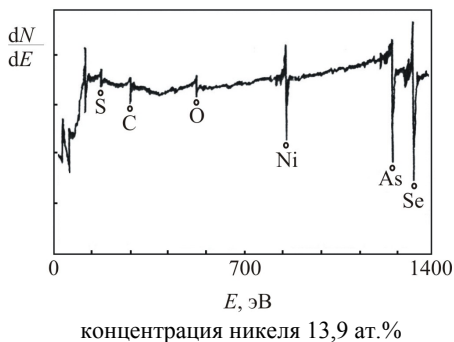


Рисунок 97 – Оже-спектр ВЧ-пленки $As_2Se_3<Ni>$

Таблица 4.1

Элементный состав ВЧ-пленки $As_2Se_3<14 \text{ ат. \% Ni}>$ после ионной очистки поверхности

Состав: $As_2Se_3<Ni>$						
Элемент	S	C	O	As	Se	Ni
Концентрация, ат.%	<1	<1	~0,3	33	52	14

4.2. Электрические свойства примесно-модифицированных аморфных пленок ХСП

Рассмотрим результаты по воздействию примесей на величину и ход температурной зависимости проводимости $\sigma(T)$, энергию активации проводимости E_σ , величину и температурную зависимость коэффициента термоэдс $S(T)$ пленок As_2Se_3 .

Проводимость пленок и температурная зависимость σ исследовались на постоянном токе на образцах с планарным расположением электродов из Al при напряженности электрического поля 10^3-10^4 В/см в области линейности вольт-амперных характеристик.

Проводимость пленок $As_2Se_3<Ni>$ в области температур 300-440 К. На рисунке 98 приведены типичные температурные зависимости проводимости свежеприготовленных пленок $As_2Se_3<Ni>$ с разными концентрациями никеля в области температур от 300 до 440 К [187]. Из рисунка видно, что проводимость

пленочных образцов немодифицированных пленок As_2Se_3 , полученных методом высокочастотного распыления, так же как и проводимость термически осажденных пленок этого же состава в исследуемом температурном интервале может быть описана выражением $\sigma = C \cdot \exp(-E_\sigma/kT)$ с энергией активации проводимости, равной 1,04 эВ. Введение Ni существенно увеличивает величину σ и приводит к появлению примесного наклона на температурной зависимости проводимости. По мере увеличения концентрации Ni область примесной проводимости пленок расширяется в сторону более высоких температур. При этом наблюдается уменьшение энергии активации примесной проводимости. Важно отметить тот факт, что температурная зависимость примесной проводимости в исследуемом интервале температур и концентраций примеси характеризуется постоянным значением энергии активации для каждой концентрации примеси Ni.

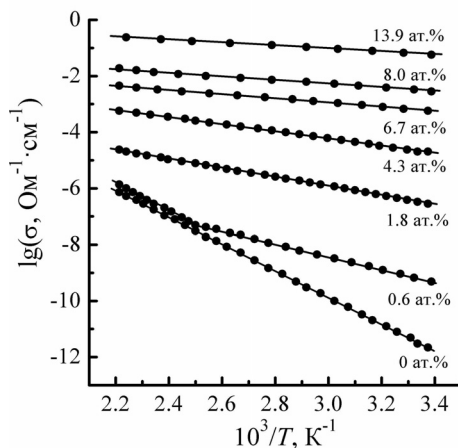


Рисунок 98 – Температурная зависимость проводимости свежеприготовленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3<\text{Ni}>$ в области температур 300 – 440 K

Отметим, что, наряду с величиной σ , существенное изменение при модифицировании селенида мышьяка никелем претерпевает и предэкспоненциальный множитель C . В свежеприготовленных ВЧ-пленках As_2Se_3 величина C составляет $2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Введение 1,8 ат.% Ni уменьшает величину C до значений $\approx 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При

дальнейшем увеличении концентрации Ni до 13,9 ат.%. наблюдается возрастание C до значений $\approx 2,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

На рисунке 99 показаны зависимости проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ при комнатной температуре и энергии активации проводимости от концентрации введенного Ni [187]. Видно, что увеличение концентрации Ni приводит к существенному монотонному нарастанию σ . Так, например, при концентрации Ni, равной 13,9 ат.%, проводимость пленок увеличивается более чем на 11 порядков величины. От концентрации введенного Ni сильно зависит также энергия активации проводимости пленок. Наиболее значительное уменьшение E_σ (от 1,04 до 0,27 эВ) пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ происходит в диапазоне концентраций от 0 до 3 ат.%. Затем величина E_σ уменьшается более плавно и стремится к насыщению, достигая значений $\approx 0,10$ эВ при концентрации никеля, равной 13,9 ат.%

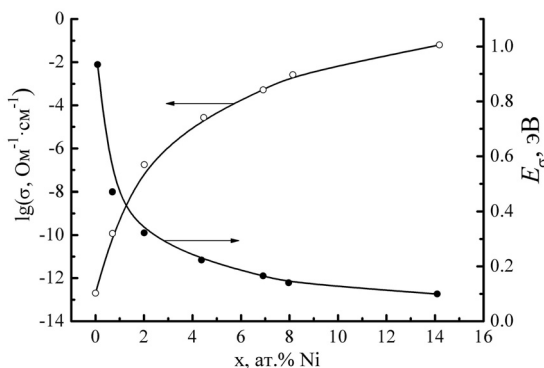


Рисунок 99 – Зависимость проводимости σ и энергии активации E_σ свежеприготовленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ от концентрации Ni

Влияние отжига на проводимость пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$. С течением времени наблюдалось изменение проводимости и температурной зависимости $\sigma(T)$ свежеприготовленных пленок As_2Se_3 и $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ [187]. При отжиге пленок при температуре 440 K в течение 30 минут происходила стабилизация зависимости $\sigma(T)$ и изменялась проводимость пленок (рисунок 100). Отжиг приводит к уменьшению проводимости ВЧ-пленок As_2Se_3 более чем на порядок величины при малых (≤ 2 ат.%) концентрациях Ni в пленках и к некоторому увеличению энергии активации проводимости (рисунок 100). Усредненные значения σ

при $T = 300\text{ K}$, E_{σ} и C отожженных пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ составляли $7 \cdot 10^{-14}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $1,04\text{ эВ}$ и $2 \cdot 10^4\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, соответственно. Так, например, в результате отжига пленочных образцов с содержанием $0,6\text{ ат.}\%$ Ni проводимость уменьшается примерно на порядок величины. При этом наблюдается некоторое изменение температурной зависимости проводимости.

У свежеприготовленных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ с содержанием $0,6\text{ ат.}\%$ Ni наблюдается резкий переход от примесной к собственной проводимости (рисунок 100). Отжиг приводит к появлению переходной области, но энергия активации примесной проводимости при этом не изменяется. При больших концентрациях Ni отжиг практически не влияет ни на величину проводимости, ни на ее температурную зависимость.

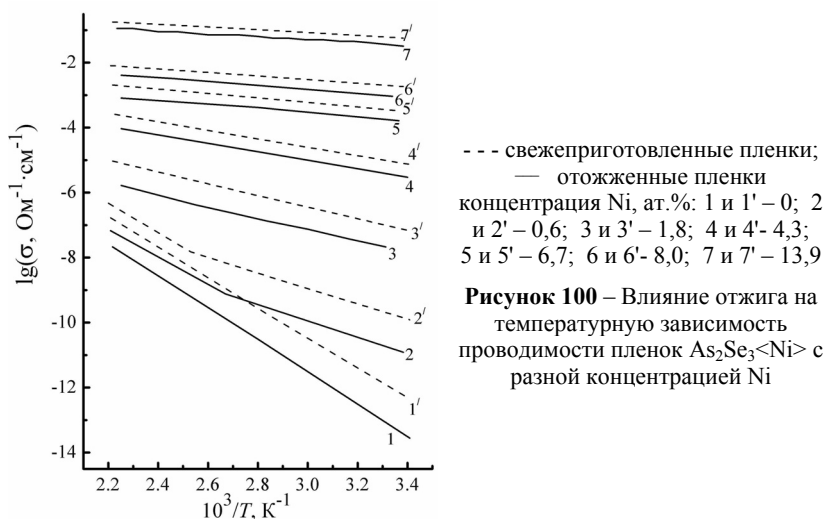


Рисунок 100 – Влияние отжига на температурную зависимость проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ с разной концентрацией Ni

Наблюдаемое влияние отжига на проводимость пленок As_2Se_3 , полученных высокочастотным распылением, видимо, связано с условиями приготовления пленок. При осаждении пленок температура подложки не превышала 350 K , то есть была гораздо ниже температуры размягчения As_2Se_3 ($T_g \sim 460\text{ K}$), вблизи которой осуществлялся отжиг пленок. Изменения электронных параметров σ , C и E_{σ} ВЧ-пленок As_2Se_3 при отжиге свидетельствуют об изменении спектра локализованных состояний в запрещенной зоне As_2Se_3

[87]. Отметим, что существенное влияние режимов приготовления на спектр локализованных состояний в ХСП отмечалось в ряде работ [8, 87]. Заметное влияние отжига на электронные свойства пленок наблюдалось также для пленок ХСП состава $\text{Ge}_{32}\text{Se}_{32}\text{Te}_{32}\text{As}_4$, полученных высокочастотным распылением [261]. Уменьшение проводимости в результате отжига при температуре, превышающей температуру осаждения пленок, отмечалось также у аморфных пленок Ge:H и Si:H, полученных осаждением в тлеющем разряде [2]. Прямое доказательство изменения числа собственных дефектов структуры при отжиге было получено при исследовании ЭПР аморфных пленок Si:H [3].

Уменьшение проводимости в пределах одного порядка при отжиге пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ с концентрацией примеси никеля ≤ 2 ат. % и неизменность при этом энергии активации примесной проводимости, по-видимому, свидетельствуют как об изменении спектра локализованных состояний электронов, так и о частичной нейтрализации электрически активной части примеси [187].

Проводимость пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ в области низких температур. Температурная зависимость σ отожженных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ в более широком температурном интервале (от 100 до 360 K) показана на рисунке 101 [187, 266].

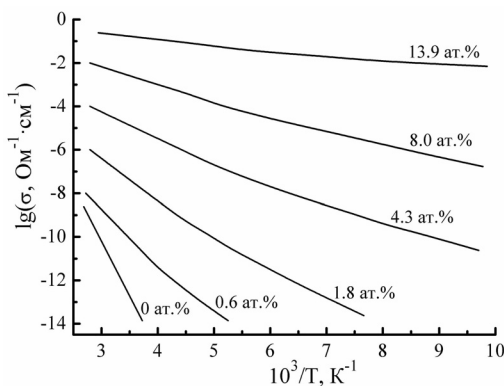


Рисунок 101 – Температурная зависимость проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ с разной концентрацией Ni в области температур 100 – 360 K

Область примесной проводимости в этом случае можно разбить на два участка. Первый, низкотемпературный (от 100 до

250 K), для каждой данной концентрации примеси характеризуется переменной энергией активации проводимости, величина которой растет с температурой.

Второй участок (от 280 до 360 K) характеризуется постоянной энергией активации примесной проводимости. Низкотемпературный участок с переменной энергией активации проводимости достаточно хорошо спрямляется в координатах $\lg \sigma - T^{-1/4}$ (рисунок 102).

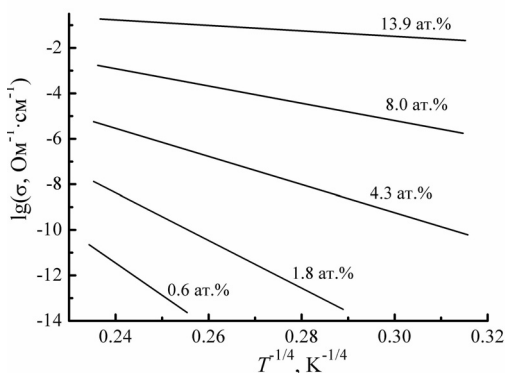


Рисунок 102 – Проводимость пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ как функция $T^{-1/4}$

Этот факт может свидетельствовать о прыжковом механизме проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям вблизи уровня Ферми в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ в области низких температур. В этом случае зависимость $\sigma(T)$ описывается законом Мотта [1]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-BT^{-1/4}), \quad (4.6)$$

$$B^4 = T_0 = 16/ka^3 N(E_F), \quad (4.7)$$

где $N(E_F)$ и a – плотность состояний и радиус локализации электронных состояний на уровне Ферми, соответственно; T_0 – характеристическая температура; k – постоянная Больцмана.

Рассчитанные из (4.6) и (4.7) значения $N(E_F)$ как функции концентрации примеси в предположении, что $a = 10 \text{ \AA}$ [2], приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

**Плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$
у пленок $As_2Se_3<Ni>$**

Концентрация Ni, ат.%	0,6	1,8	4,3	8,0	13,9
$N(E_F)$, см ⁻³	$3,0 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{17}$	$8,7 \cdot 10^{17}$	$8,0 \cdot 10^{18}$	$3,2 \cdot 10^{20}$

Полученные значения плотности электронных состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми являются вполне приемлемыми [2], что может являться подтверждением высказанного выше предположения о том, что в пленках $As_2Se_3<Ni>$ при низких температурах наблюдается прыжковый механизм примесной проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям вблизи уровня Ферми. При больших концентрациях примеси никеля (≥ 14 ат.%) правомерно предположить прыжковый механизм проводимости по примесной зоне. Аналогичная зависимость проводимости от температуры наблюдалась также у пленок ХСП составов $Ge_{32}Se_{32}Te_{32}As_4$ и $GeSe$, модифицированных примесями переходных металлов [138, 261].

Таким образом, у пленок $As_2Se_3<Ni>$ наблюдается примесная проводимость, механизм которой зависит от температурного интервала. При температурах $T > 280$ К механизм примесной проводимости является зонным. В области низких температур $T < 250$ К реализуется прыжковый механизм примесной проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

Проводимость пленок As_2Se_3 , модифицированных примесями Sm, Er, Fe, Cu, Bi, Sn, H, O. Температурная зависимость проводимости пленок As_2Se_3 , модифицированных примесями разной химической природы и отожженных при температуре 440 К в течение 30 минут, приведена на рисунке 103 [187, 267-274].

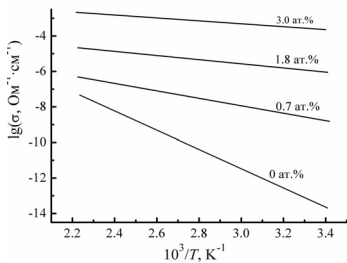
Видно, что зависимость $\sigma(T)$ исследуемых пленок $As_2Se_3<M>$ в области используемых концентраций примеси хорошо описывается законом $\sigma \sim \exp(-E_\sigma/kT)$ с одним значением энергии активации проводимости для каждой концентрации примеси. У пленок $As_2Se_3<Fe>$ при концентрации Fe, равной 0,6

ат.%, так же как и в случае пленок селенида мышьяка, содержащих 0,6 ат.% Ni, на зависимости $\lg\sigma$ от $1/T$ наблюдаются собственный и примесный наклоны [269]. При этом в области температур от 300 до 380 K изменение примесной проводимости подчиняется закону $\sigma \sim \exp(-E_\sigma/kT)$. В температурной области от 380 до 440 K у пленок As_2Se_3 , содержащих 1,9 и 3,4 ат.% Fe, наблюдается увеличение энергии активации примесной проводимости в области более высоких температур.

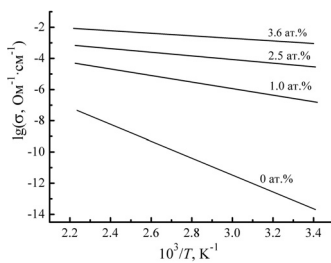
На рисунке 104 приведены концентрационные зависимости проводимости при $T = 300 \text{ K}$ (σ_k), энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя отожженных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$ [272]. Как видно из рисунка, наиболее существенное (на 7–10 порядков величины) увеличение σ_k происходит при модифицировании селенида мышьяка такими примесями, как Er, Sm, Ni и Fe. Значительное увеличение проводимости, почти на шесть порядков величины, происходит также при модифицировании селенида мышьяка примесями Cu и Bi. В противоположность этому, примеси Sn и H лишь незначительно, в пределах одного порядка, увеличивают, а примесь O в пределах порядка уменьшает проводимость пленок As_2Se_3 . Важно отметить, что закономерности возрастания проводимости пленок As_2Se_3 с увеличением концентрации примеси сходны при модифицировании примесями Er, Sm, Fe, Ni, Cu и Bi.

Изменение энергии активации проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$ с концентрацией примеси показано на рисунке 104, б. Видно, что введение Sm, Er, Fe, Cu и Bi, также как и введение Ni, приводит к уменьшению E_σ , хотя вид зависимости при этом различается. Так, в случае введения Bi и Cu, у пленок As_2Se_3 наблюдается плавное уменьшение энергии активации проводимости с концентрацией примеси. Введение Ni, Fe, Sm, и Er в As_2Se_3 приводит к резкому уменьшению E_σ с последующим стремлением к насыщению. Так, например, у пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Sm}\rangle$ с концентрацией Sm, равной 3,0 ат.%, E_σ уменьшается от 1,04 эВ до 0,14 эВ.

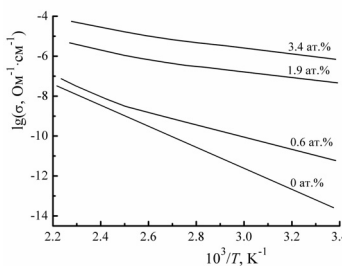
Примесные атомы H, O и Sn не оказывают существенного влияния на величину E_σ во всем исследуемом интервале концентраций. При этом примеси H и Sn приводят к незначительному уменьшению E_σ , а примесь O несколько увеличивает E_σ .



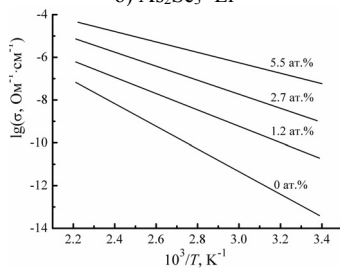
а) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Sm}\rangle$



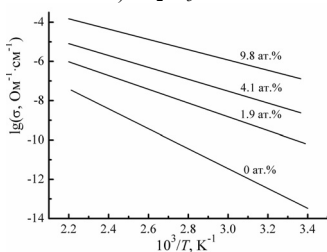
б) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Er}\rangle$



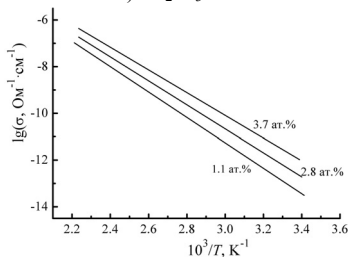
в) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$



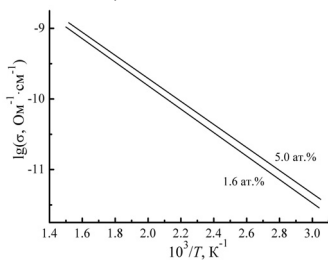
г) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$



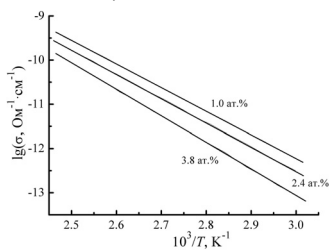
д) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$



е) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Sn}\rangle$



ж) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{H}\rangle$



з) $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{O}\rangle$

Рисунок 103 – Температурная зависимость проводимости модифицированных разными примесями пленок As_2Se_3 в интервале температур 300 – 440 K

Следует отметить сходство закономерностей воздействия на величину энергии активации проводимости пленок таких примесей, как Sm, Er, Ni и Fe.

Концентрационное изменение предэкспоненциального множителя C для пленок $As_2Se_3<M>$ показано на рисунке 104 (в), из которого видно, что значительное уменьшение C , примерно на 6-7 порядков величины, как и в пленках $As_2Se_3<Ni>$, происходит при модифицировании As_2Se_3 небольшими концентрациями ($\leq 2,0$ ат.%) примесей Fe, Sm и Er. Существенно меньшие изменения C наблюдаются при введении Cu и Bi. Введение H, O и Sn приводит к незначительному изменению предэкспоненциального множителя.

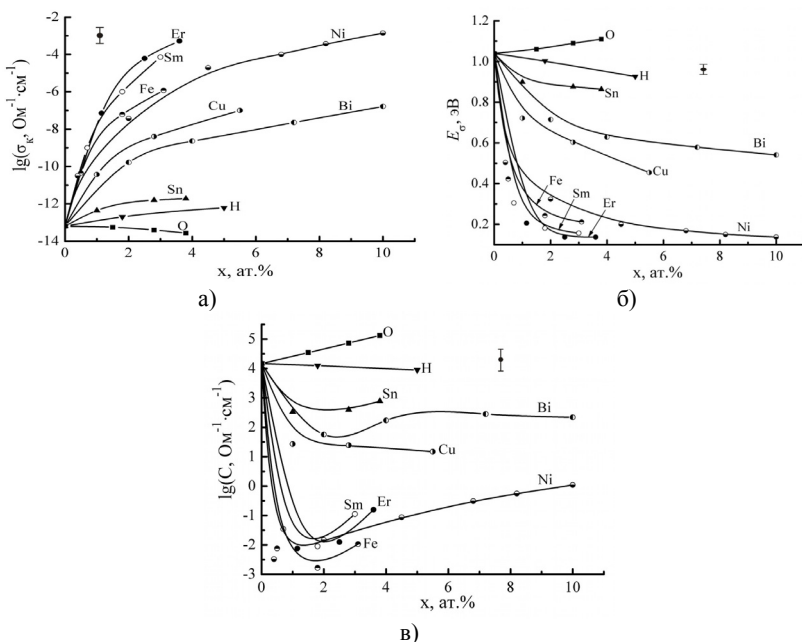


Рисунок 104 – Концентрационная зависимость проводимости σ_k (а), энергии активации проводимости E_{σ} (б) и предэкспоненциального множителя C (в) пленок As_2Se_3 , модифицированных примесями разной химической природы

Отметим, что отжиг приводит к незначительному, в пределах одного порядка величины, уменьшению σ в пленках As_2Se_3 , содержащих примесь Er, Sm и Fe. Наибольшее влияние приме-

сей проявляется при небольших (≤ 2 ат.%) концентрациях. В пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ во всем исследуемом интервале концентраций после отжига наблюдается небольшое увеличение σ и снижение E_σ без изменения хода температурной зависимости проводимости. Отжиг пленочных образцов $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, содержащих до 2,5 ат.% Bi, приводит к незначительному уменьшению σ без изменения E_σ . При концентрациях Bi от 2,5 до 9,8 ат.% наблюдается некоторое увеличение проводимости.

Проводимость пленок As_2S_3 и AsSe , модифицированных Ni. Для выявления возможности эффективного изменения электронных свойств ХСП As_2S_3 и состава AsSe , имеющего избыток мышьяка, в качестве примеси был выбран Ni как материал, существенно влияющий на σ и E_σ пленок As_2S_3 [187, 275].

Температурная зависимость проводимости отожженных пленок As_2S_3 и AsSe , модифицированных Ni, в интервале температур от 300 до 440 K показана на рисунке 105. Зависимость проводимости от температуры ВЧ-пленок As_2S_3 и AsSe , не содержащих примесь, в координатах $\lg\sigma - 1/T$, характеризуется одной энергией активации проводимости, равной 1,12 и 1,00 эВ, соответственно. Усредненные значения σ при $T = 300$ K составляют $\approx 6 \cdot 10^{-19}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ для пленок As_2S_3 и 10^{-14} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ для пленок состава AsSe .

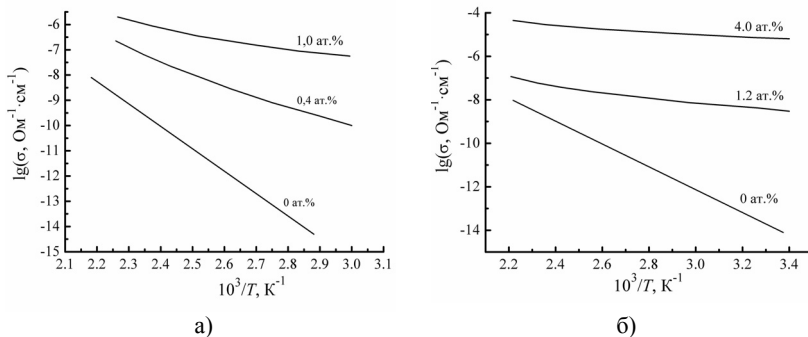


Рисунок 105 – Температурная зависимость проводимости пленок $\text{As}_2\text{S}_3\langle\text{Ni}\rangle$ (а) и $\text{AsSe}\langle\text{Ni}\rangle$ (б)

Как видно из рисунка 105, температурная зависимость проводимости пленок $\text{As}_2\text{S}_3\langle\text{Ni}\rangle$ в интервале от 300 до 380 K, а в случае пленок $\text{AsSe}\langle\text{Ni}\rangle$ в интервале температур от 300 до 400

K , имеет экспоненциальный характер. При более высоких температурах на зависимостях $\lg\sigma$ от $1/T$ наблюдаются участки с возрастающей энергией активации проводимости.

На рисунках 106 и 107 показаны концентрационные зависимости σ при $T=300\text{ K}$ и E_σ для пленок As_2S_3 и AsSe , модифицированных Ni. Из рисунков видно что, как и в случае пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$, модифицирование As_2S_3 и AsSe никелем также приводит к существенному увеличению проводимости и уменьшению энергии активации проводимости. Например, введение 1,0 ат.% Ni в As_2S_3 и 4,0 ат.% Ni в AsSe приводит к увеличению проводимости более чем на 9 порядков величины и к снижению энергии активации проводимости до значений 0,24 и 0,14 эВ, соответственно.

Таким образом, введение Ni в As_2S_3 и AsSe методом ионно-плазменного высокочастотного сораспыления приводит к существенному увеличению проводимости и снижению энергии активации проводимости исследуемых ХСП. Следует отметить, что установленные большие изменения проводимости и энергии активации проводимости при модифицировании пленок As_2S_3 и AsSe наблюдаются при значительно меньших концентрациях Ni, чем при модифицировании никелем пленок As_2Se_3 .

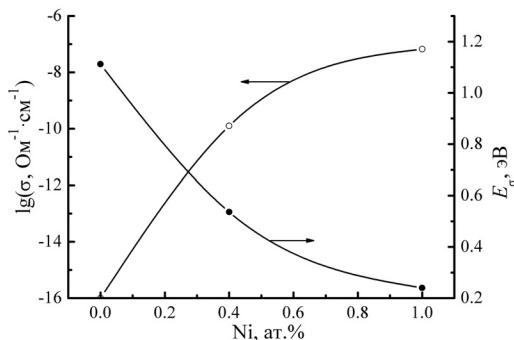


Рисунок 106 – Концентрационная зависимость проводимости при $T=300\text{ K}$ и энергии активации проводимости пленок $\text{As}_2\text{S}_3\langle\text{Ni}\rangle$

Термо-эдс пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$. Изучение термо-эдс проводилось на пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$, снабженных планарными электродами. Разность температур вдоль образца создавалась специ-

альными нагревателями и составляла $\Delta T \sim 10$ K. Наиболее детально термо-эдс исследовалась на пленках As_2Se_3 , модифицированных Ni и Bi [268, 276].

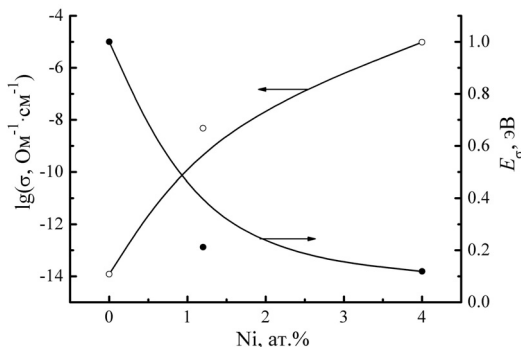


Рисунок 107 – Концентрационная зависимость проводимости при $T=300$ K и энергии активации проводимости пленок $As_2S_3<Ni>$ (а) и $AsSe<Ni>$ (б)

Установлено, что величина коэффициента термо-эдс (S_T) ВЧ-пленок As_2Se_3 существенно зависит от технологических параметров процесса ионно-плазменного распыления и соответствует дырочному типу проводимости. Введение Ni в пленки As_2Se_3 приводит к существенному уменьшению величины термо-эдс и, по мере увеличения концентрации Ni, даже к смене знака S_T , что, в свою очередь, может свидетельствовать о смене типа проводимости с дырочного на электронный. Так, например, при увеличении концентрации Ni в пленках As_2Se_3 от 1,6 до 4,6 ат.% происходит резкое уменьшение коэффициента термо-эдс до величины ≈ 10 мкВ/К. При дальнейшем увеличении концентрации никеля S_T меняет знак с положительного на отрицательный, сохраняя малое значение ($S_T \approx -10$ мкВ/К) по абсолютной величине.

Температурная зависимость коэффициента термо-эдс пленок As_2Se_3 , модифицированных Ni, показана на рисунке 108. Из рисунка видно, что в области концентраций Ni от 1,6 до 4,6 ат.% знак коэффициента термо-эдс положительный и существенно зависит от температуры. С ростом температуры наблюдается увеличение S_T . Нарастание коэффициента термо-эдс более значи-

тельно при меньших концентрациях Ni. При концентрации Ni, равной 6,7 ат.%, величина S_T отрицательна и не зависит от температуры в области от 300 до 430 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению S_T по абсолютной величине. Участки возрастания коэффициента термо-эдс пленок $As_2Se_3<Ni>$ с температурой могут быть связаны с истощением примеси и переходом к собственной проводимости.

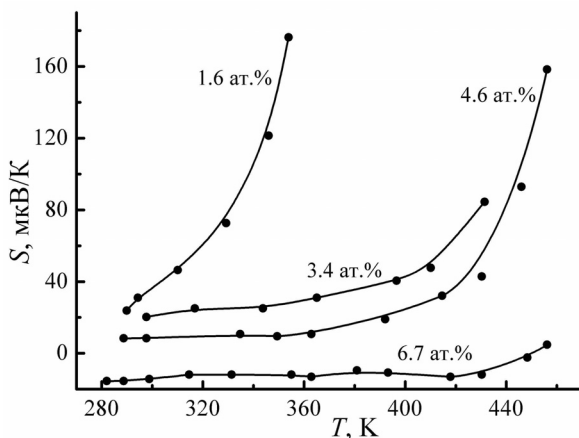


Рисунок 108 – Температурная зависимость коэффициента термо-эдс пленок $As_2Se_3<Ni>$ с разной концентрацией Ni

Введение примесей Sm, Er и Fe, так же как и введение Ni в As_2Se_3 , приводит к резкому уменьшению и смене знака S_T пленок As_2Se_3 при комнатной температуре с положительного на отрицательный. Так, например, при 3,0 ат.% Sm коэффициент термо-эдс пленок составляет ≈ -10 мкВ/К.

Модифицирование селенида мышьяка примесью Си приводит к уменьшению термо-эдс, но смена знака S_T в области исследуемых концентраций не наблюдается.

Существенно влияет на величину коэффициента термо-эдс пленок As_2Se_3 висмут, введение которого приводит к резкому уменьшению S_T и к смене его знака в области концентраций, равных ≈ 4 ат.% (рисунок 109) [268, 276]. При дальнейшем увеличении концентрации висмута S_T возрастает по абсолютной величине, соответствуя электронному типу проводимости, и при

9,8 ат.% Вi достигает значений, равных -600 мкВ/К. Возможность реализации n -типа проводимости в пленках ХСП, видимо, является отличительной особенностью примесных атомов Вi. Например, введение Вi в процессе синтеза в НП составов Ge-Se и Ge-Se-Te также приводит к смене типа проводимости с дырочного на электронный [6, 277]. В работах [6, 277, 279] было показано, что с ростом концентрации примеси Вi происходит увеличение концентрации связей Вi-Se, которые в этом случае обладают минимальной энергией связи и ответственны за реализацию n -типа проводимости. Подобная ситуация может иметь место и при модифицировании пленок селенида мышьяка Вi. Следует отметить, что появление n -типа проводимости в пленках As_2Se_3 , модифицированных Вi, происходит при меньших концентрациях Вi, чем в некристаллических полупроводниках составов Ge-Se и Ge-Se-Te, легированных Вi в процессе синтеза.

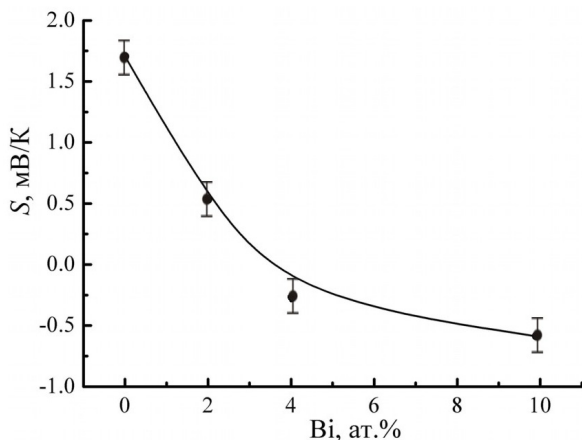


Рисунок 109 – Зависимость коэффициента термо-эдс пленок $As_2Se_3<Bi>$ при $T=300$ К от концентрации Вi

Изменение коэффициента термо-эдс и смена знака S_T с дырочного на электронный при модифицировании As_2Se_3 такими примесями как Ni, Fe, Sm и Er, по-видимому, свидетельствуют о наличии в модифицированных пленках носителей зарядов обоих знаков. В этом случае измеряемая величина S_T является ре-

зультатирующей величиной, определяемой выражением [278]

$$S_T = \frac{S_p \sigma_p - S_n \sigma_n}{\sigma_p - \sigma_n},$$

где S_p и S_n – парциальные коэффициенты термо-эдс дырок и электронов; σ_p и σ_n – соответствующие значения проводимости.

При увеличении концентрации примесей Ni, Fe, Sm и Er в пленках As_2Se_3 , по-видимому, электронная составляющая ($S_n \sigma_n$) становится больше дырочной ($S_p \sigma_p$), что и приводит к отрицательному значению коэффициента термо-эдс. Этот факт свидетельствует о доминировании электронной составляющей в проводимости этих пленок. Аналогичные изменения коэффициента термо-эдс наблюдались при модифицировании никелем ХСП состава $Ge_{32}Se_{32}Te_{32}As_4$ [261].

Таким образом, модифицирование пленок As_2Se_3 такими металлами как Ni, Fe, Sm, Er, Bi, помимо существенного изменения проводимости и энергии активации проводимости, приводит к смене знака коэффициента термо-эдс пленок.

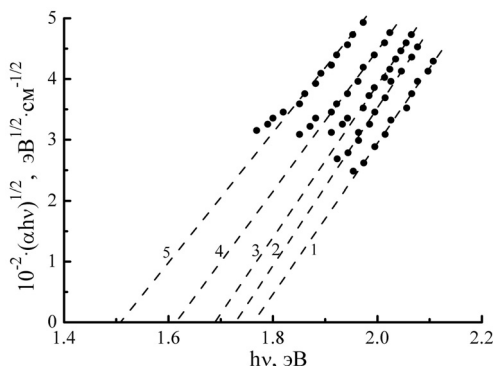
4.3. Оптические свойства примесно-модифицированных аморфных пленок ХСП

Изучение спектра оптического пропускания позволяет оценить величину оптической ширины запрещенной зоны E_g пленок модифицированных примесями ХСП и выявить зависимость E_g от химической природы примеси и ее концентрации [187, 219, 272, 274, 275]. Сопоставление концентрационных зависимостей E_g и энергии активации проводимости E_a позволяет проанализировать изменение положения уровня Ферми в исследуемых пленках ХСП<M>. Исследование оптических свойств модифицированных пленок ХСП проводилось на отожженных образцах с целью устранения влияния различных факторов технологического характера.

Оптические свойства пленок As_2Se_3 <M>. Из анализа спектральных характеристик оптического пропускания пленок As_2Se_3 <Ni> установлено, что в области значений коэффициента поглощения $\alpha > 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ выполняется соотношение Тауца [6]: $ah\nu$

$\sim (h\nu - E_g)^2$. Исходя из этого соотношения, определена оптическая ширина запрещенной зоны пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ (рисунок 110).

Установлено, что соотношение Тауца при $\alpha > 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ хорошо выполняется для всех пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$. На рисунке 111 приведена концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$.



концентрация Ni, ат.‰: 1 – 0; 2 – 0,6; 3 – 1,8; 4 – 4,3; 5 – 8,0

Рисунок 110 – Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ в области края фундаментального поглощения

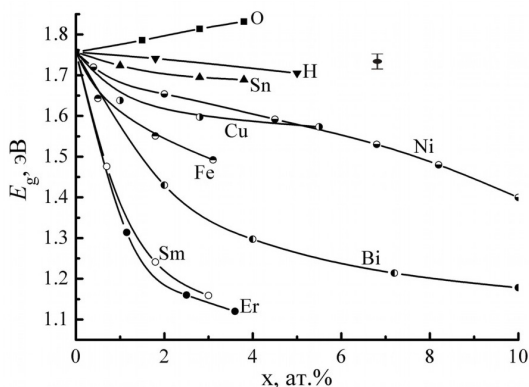


Рисунок 111 – Концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{M}\rangle$

Можно видеть, что изменение E_g исследуемых пленок во всем интервале исследуемых концентраций примеси происходит плавно, без заметных скачков. Во всех случаях, за исключением пленок $As_2Se_3<O>$, с ростом концентрации вводимой примеси происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны. Можно также видеть, что наиболее существенно на величину E_g влияют примеси Er, Sm и Bi. Так, например, при концентрации Sm равной 3,0 ат.%, оптическая ширина запрещенной зоны аморфных пленок селенида мышьяка уменьшается от 1,76 до 1,15 эВ. Модифицирование пленок As_2Se_3 висмутом также приводит к существенному уменьшению E_g . Заметное уменьшение оптической ширины запрещенной зоны наблюдается и при модифицировании пленок As_2Se_3 примесями Ni и Cu.

Модифицирование пленок As_2Se_3 примесями Sn и H приводит к незначительному уменьшению оптической ширины запрещенной зоны. Например, примесь Sn в количестве 3,7 ат.% уменьшает E_g пленок селенида мышьяка лишь на 0,07 эВ.

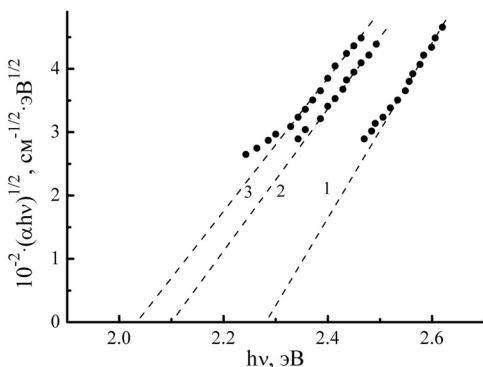
Можно предположить, что уменьшение оптической ширины запрещенной зоны при модифицировании пленок селенида мышьяка примесями таких металлов, как Er, Sm, Bi, Fe, Ni и Cu, связано с образованием большей частью примесных атомов твердых растворов на основе мышьяка и селена, которые являются узкозонными полупроводниками [279].

Из сопоставления концентрационных зависимостей ширины запрещенной зоны и энергии активации проводимости при модифицировании a- As_2Se_3 примесями Er, Sm, Ni, Fe, и Cu следует, что величина E_g значительно превосходит $2E_\sigma$ во всем интервале концентраций примеси. Этот факт свидетельствует о том, что при модифицировании происходит существенное смещение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны, так как в немодифицированных пленках селенида мышьяка величина $E_g \approx 2E_\sigma$.

Таким образом, модифицирование пленок As_2Se_3 такими металлами, как Er, Sm, Bi, Ni, Fe, и Cu приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны. Количественные изменения E_g зависят как от химической природы, так и от концентрации вводимой примеси.

Оптические свойства пленок As_2S_3 и $AsSe$, модифицированных Ni. Спектральные зависимости коэффициента оптичес-

кого поглощения пленок $\text{As}_2\text{S}_3\langle\text{Ni}\rangle$ и $\text{AsSe}\langle\text{Ni}\rangle$ приведены на рисунках 112 и 113. Величина E_g пленок As_2S_3 и AsSe , полученных ионно-плазменным распылением, составляет 2,28 и 1,65 эВ, соответственно. Как видно из рисунков, при модифицировании пленок вышеуказанных ХСП примесями, так же как и в случае модифицирования пленок As_2Se_3 , в области значений коэффициента поглощения $\alpha \geq 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ зависимости α от $h\nu$ описываются соотношением Тауца.

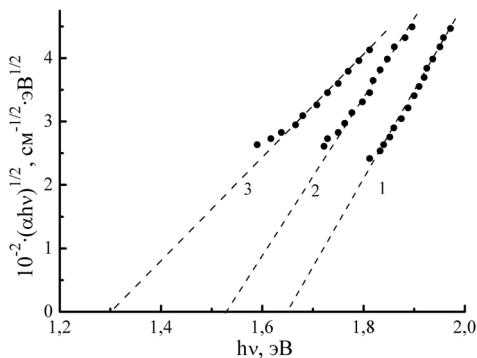


концентрация Ni, ат. %: 1 – 0; 2 – 0,4; 3 – 1,0

Рисунок 112 – Спектральные зависимости коэффициентов оптического поглощения пленок As_2S_3 , модифицированных Ni, в области края фундаментального поглощения

На рисунке 114 приведены концентрационные зависимости оптической ширины запрещенной зоны пленок As_2S_3 и AsSe , модифицированных Ni. На этом же рисунке для сравнения приведены соответствующие концентрационные зависимости энергии активации проводимости этих пленок. Из рисунка следует, что модифицирование As_2S_3 и AsSe никелем приводит к плавному уменьшению оптической ширины запрещенной зоны, в отличие от значительного и резкого снижения энергии активации проводимости.

Например, введение 1,0 ат. % Ni в As_2S_3 уменьшает E_g от 2,28 эВ до 2,04 эВ, в то время как E_σ при этом изменяется от 1,12 до 0,24 эВ. При введении 4,0 ат. % Ni в AsSe оптическая ширина запрещенной зоны изменяется от 1,65 до 1,30 эВ, а энергия активации проводимости уменьшается от 1,00 до 0,14 эВ.



концентрация Ni, ат.‰: 1 – 0; 2 – 1,2; 3 – 4,0

Рисунок 113 – Спектральные зависимости коэффициентов оптического поглощения пленок AsSe, модифицированных Ni, в области края фундаментального поглощения

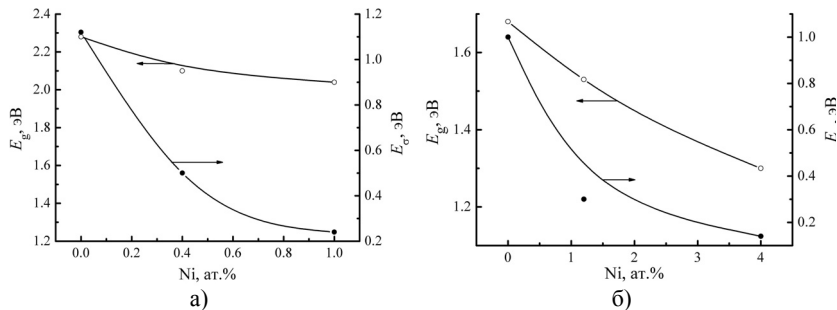


Рисунок 114 – Концентрационные зависимости E_g и E_σ пленок As_2S_3 (а) и AsSe (б), модифицированных Ni

Важно отметить, что при модифицировании пленок As_2Se_3 переходными и редкоземельными металлами и пленок As_2S_3 и AsSe никелем во всем интервале исследуемых концентраций величина $2E_\sigma$ остается значительно меньшей, чем E_g , что свидетельствует о существенном изменении положения уровня Ферми у модифицированных пленок ХСП. У немодифицированных пленок ХСП уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны. Принимая во внимание знак коэффициента термо-эдс примесно-модифицированных пленок ХСП, можно предположить, что при модифицировании пленок ХСП металлами с неполностью запол-

ненными электронными *d*- и *f*- оболочками уровень Ферми смещается к зоне проводимости. В пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ происходит смещение уровня Ферми к валентной зоне.

4.4. Состояние примесных атомов Fe и Sn в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ и $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Sn}\rangle$

Результаты по модифицированию аморфных пленок As_2Se_3 разными металлами показывают, что эффективное легирование, сопровождающееся существенным изменением электронных свойств, достигается путем введения переходных металлов, в частности Fe. Напротив, модифицирование пленок As_2Se_3 непременными металлами, например, такими как Sn, не приводит к заметному изменению основных полупроводниковых параметров пленок. Отметим, что в отличие от Sn, примеси переходных металлов из-за малой растворимости не могут быть введены в большом количестве в стеклообразный As_2Se_3 в процессе синтеза, так как это приводит к его кристаллизации.

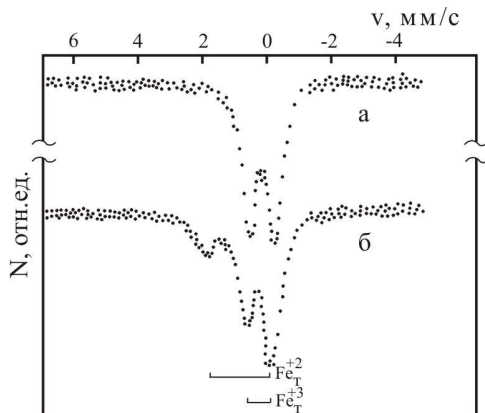
Для выявления особенностей вхождения в матрицу пленки As_2Se_3 наиболее электрически активных (Fe) и пассивных (Sn) примесных атомов металлов, введенных методом ВЧ сораспыления, и выяснения причин электрической активности и пассивности этих примесей исследовались пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ и $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Sn}\rangle$ методом ядерного гамма-резонанса (эффекта Мёссбауэра) [187, 267, 269, 271]. Кроме того, изучался также стеклообразный As_2Se_3 , легированный Sn в процессе синтеза [267]. Это позволяет выявить особенности вхождения примесных атомов Sn в матрицу As_2Se_3 при двух существенно разных способах введения примеси.

Концентрация примеси Fe и Sn в пленках изменялась в пределах от 0,6 до 3,4 ат.% и от 1,1 до 3,7 ат.%, соответственно. При модифицировании пленок As_2Se_3 железом использовался препарат, обогащенный изотопом ^{57}Fe до 92%.

Введение Sn в стеклообразный As_2Se_3 в процессе синтеза осуществлялось по стандартной методике [6]. Концентрация примеси в этом случае изменялась в пределах от 0,5 до 10 ат.%. В выбранном режиме охлаждения стеклообразные сплавы получались лишь при концентрациях олова менее 6 ат.%. При более высоких концентрациях получались стеклокристаллические образцы.

Мёссбауэровские спектры регистрировались в интервале температур от 80 до 293 К. Источниками излучения являлись ^{57}Co в

палладию для примесных атомов ^{57}Fe и $\text{Ca}^{119\text{M}}\text{SnO}_3$ для атомов ^{119}Sn . Погрешности в изменении изомерных сдвигов (δ) составляли $\pm 0,02$ мм/с, ширины линий (Γ) и квадрупольного расщепления (E_Q) – $\pm 0,03$ мм/с. Изомерные сдвиги приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$ и SnO_2 , соответственно для примесных атомов ^{57}Fe и ^{119}Sn .



концентрация железа: а) $< 2,5$ ат.%, б) $> 2,5$ ат.%;
 параметры квадрупольных дублетов:
 $\delta = 0,21$ мм/с; $\Delta E_Q = 0,64$ мм/с для Fe_T^{+3} ; $\delta = 0,80$ мм/с, $\Delta E_Q = 1,80$ мм/с для Fe_T^{+2} . Для обоих спектров $\Gamma = 0,48$ мм/с

Рисунок 115 – Мёссбауэровские спектры атомов ^{57}Fe в ВЧ-пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ при $T = 293$ К

На рисунке 115 показаны типичные мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{57}Fe в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$, а в таблице 4.3 приведены их параметры [271].

При небольших концентрациях железа, менее 2,5 ат.%, они представляют собой квадрупольные дублеты, отвечающие атомам трехвалентного железа Fe_T^{+3} (рисунок 115, а), которые находятся в искаженном тетраэдрическом окружении атомов селена (Fe_T^{+3}). При концентрации железа, превышающей 2,5 ат.%, в мёссбауэровском спектре, наряду с квадрупольным дублетом Fe_T^{+3} , появляется дублет, отвечающий атомам двухвалентного железа Fe_T^{+2} (рисунок 115, б), которые также находятся в искаженном тетраэдрическом окружении атомов селена. Тонкая ст-

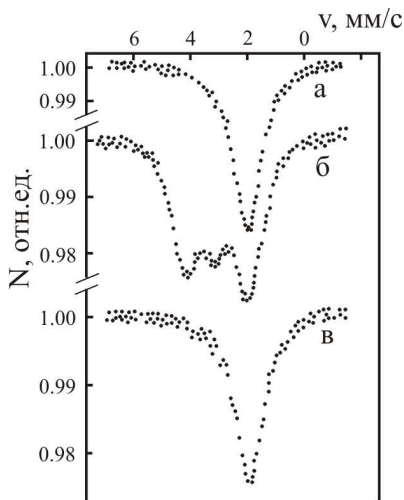
руктура мёссбауэровских спектров слабо зависит от температуры в интервале от 80 до 293 К.

Таблица 4.3

Параметры мёссбауэровских спектров атомов ^{57}Fe в ВЧ-пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ при 80 К

Концентрация Fe, ат.%	Параметры мессбауэровских спектров			
	Fe_{Γ}^{+3}		Fe_{Γ}^{+2}	
	δ , мм/с	ΔE_Q , мм/с	δ , мм/с	ΔE_Q , мм/с
0,6	0,21	0,64	-	-
1,9	0,20	0,65	0,82	1,78
3,4	0,22	0,65	0,80	1,80

Мёссбауэровские спектры для стеклообразного и стеклокристаллического селенида мышьяка с разной концентрацией Sn, легированного в процессе синтеза, приведены на рисунке 116 (а, б) [267].



а – стеклообразный $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$;
 б – стеклокристаллический $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$;
 в – ВЧ-пленка $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Sn}\rangle$;
 концентрация Sn, ат. %: а – 6,
 б – 10, в – 3,7

Рисунок 116 – Мёссбауэровские спектры атомов ^{119}Sn в As_2Se_3 при $T = 300\text{ K}$

Как видно из рисунка, спектры стеклообразного $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$ представляют собой одиночные, несколько уширенные линии с изомерным сдвигом, независящим от концентрации олова и

близким к изомерному сдвигу спектра кристаллического соединения SnSe_2 (таблица 4.4). Такие параметры спектров стеклообразных $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$ отвечают четырехвалентному олову, связанному только с атомами селена. Небольшой сдвиг спектра стеклообразного $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$ относительно спектра SnSe_2 в область изомерного сдвига серого олова свидетельствует о некотором различии в локальном окружении атомов олова в структуре стеклообразного As_2Se_3 и в структуре SnSe_2 .

Таблица 4.4

Параметры мёссбауэровских спектров атомов ^{119}Sn в As_2Se_3 при 80 К

Концентрация Sn, ат. %	Метод легирования	Состояние	Олово IV		Олово II	
			δ , мм/с	Γ	δ , мм/с	ΔE_Q , мм/с
0,5	сплавнение	стекло	1,77	1,13		
1,0	---	---	1,78	1,12		
1,5	---	---	1,76	1,11		
2,0	---	---	1,78	1,13		
4,0	---	---	1,77	1,13		
6,0	---	---	1,76	1,10		
8,0	---	стеклок-рист	1,77	1,11	3,56	0,69
10,0	---	---	1,78	1,12	3,55	0,67
1,1	ВЧ-сораспыление	стекло	1,81	1,10		
3,7	---	---	1,79	1,12		
SnSe_2		кристалл	1,55	1,00		
SnSe		---			3,55	0,65

Если в кристаллическом SnSe_2 атом олова имеет в ближайшем окружении шесть атомов селена в виде искаженного октаэдра (локальное координационное число олова равно 6), то в структуре стеклообразного $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$ происходит трансформация октаэдра в искаженный тетраэдр, и локальное координационное число олова является в этом случае промежуточным между 6 и 4.

Таким образом, в структуре стеклообразного $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}_x$ примесные атомы олова проявляют максимальную валентность, равную 4.

Мёссбауэровские спектры пленок As_2Se_3 , модифицированных Sn, также представляют собой одиночные несколько уширенные линии (рисунок 116, в), параметры которых совпадают с параметрами спектра стеклообразного $As_2Se_3Sn_x$, полученного методом сплавления в процессе синтеза.

Подобное совпадение указывает на то, что модифицирование пленок As_2Se_3 оловом приводит к такому же эффекту, что и обычное легирование в расплаве: в структуре As_2Se_3 , модифицированного оловом, примесные атомы олова четырехвалентны и связаны с атомами селена, а их локальные координационные числа являются промежуточными между 6 и 4. Важно отметить, что в мёссбауэровских спектрах модифицированных оловом пленок As_2Se_3 отсутствуют линии, отвечающие двухвалентному олову.

Температурные зависимости проводимости стеклообразного As_2Se_3 , не содержащего примеси и легированного Sn в процессе синтеза, также как и в случае пленок As_2Se_3 , модифицированных Sn, хорошо подчиняются экспоненциальному закону с одной энергией активации проводимости, слабо зависящей от концентрации примеси олова. На температурных зависимостях не наблюдаются изломы, характерные для примесной проводимости. Практически не зависит от концентрации олова и положение края оптического поглощения $As_2Se_3Sn_x$.

Таким образом, примесные атомы Fe входят в селенид мышьяка, в зависимости от концентрации, в двух различных состояниях: Fe^{+3} и Fe^{+2} , проявляя переменную валентность и осуществляя преимущественную связь с атомами селена. При легировании As_2Se_3 оловом в процессе синтеза и модифицировании наблюдается полная тождественность в поведении атомов Sn в селениде мышьяка, т.е., независимо от способа введения, примесные атомы Sn проявляют в As_2Se_3 максимальную валентность и связываются преимущественно с атомами селена.

4.5. Электронные свойства аморфных пленок $As_2Se_3<Bi>$, легированных разными методами

Выше было показано, что примесь висмута, введенная в пленки As_2Se_3 методом ВЧ-сораспыления, приводит к существенному изменению их электронных свойств и, что особенно важно, к появлению *n*-типа проводимости с большими значе-

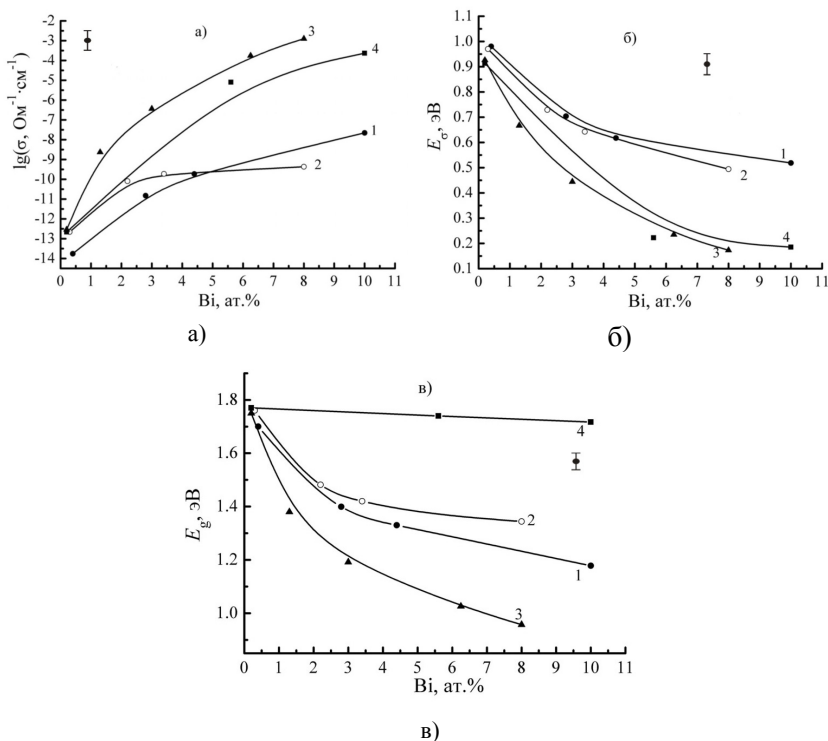
ниями коэффициента термо-эдс. Однако при этом заметного смещения уровня Ферми не происходит. В связи с этим были в сравнении исследованы электронные свойства пленок As_2Se_3 с примесью Bi , полученных, помимо метода ВЧ-сораспыления, другими неравновесными методами, такими как лазерное и термическое соиспарение в вакууме и ионная имплантация [187, 276, 280-283]. В первых трех методах пленки получались путем одновременного совместного распыления или испарения исходного стеклообразного As_2Se_3 и Bi .

Термическое соиспарение в вакууме осуществлялось «взрывным» методом испарения смеси мелкодисперсного порошка из стеклообразного селенида мышьяка и металлического висмута с применением вибробункера. Осаждение пленок $As_2Se_3<Bi>$ лазерным соиспарением проводилось в вакууме путем одновременного испарения мишеней из стеклообразного As_2Se_3 и металлического Bi при помощи импульсного лазерного излучения [280]. Деление излучения лазера на два луча достигалось с помощью диэлектрических зеркал. Используемая система фокусирующих линз позволяла получать плотность потока энергии до 10^7 Вт/см². При легировании пленок As_2Se_3 методом ионной имплантации энергия ионов Bi , внедряемых в ТИ пленки As_2Se_3 , составляла 40 кэВ [276, 281]. Исследования проводились на отожженных при температуре 440 К в течение 30 мин пленках толщиной 0,01-1,0 мкм с планарной конфигурацией электродов из алюминия. Концентрация висмута в пленках достигала 10 ат.%. Аморфность структуры пленок контролировалась методами электронографического и рентгено-дифракционного анализов.

Исследовались как проводимость пленок в интервале температур от 300 до 440 К, так и оптические свойства, а также знак коэффициента термоэдс при $T = 300$ К. Зависимости электронных параметров σ_k , E_σ и E_g от концентрации висмута в пленках As_2Se_3 приведены на рисунке 117.

Можно видеть, что у пленок $As_2Se_3<Bi>$, легированных разными методами, основные полупроводниковые параметры различаются. Однако, независимо от способа введения висмута в пленки As_2Se_3 , происходит существенное (на 6–9 порядков величины) возрастание проводимости, значительное уменьшение E_σ и снижение E_g . Изменение этих параметров существенно зависит от способа легирования, и оно тем больше, чем выше содер-

жание висмута в пленках As_2Se_3 . При концентрации висмута в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, превышающей 3–5 ат.%, наблюдается смена знака коэффициента термо-эдс с положительного на отрицательный.



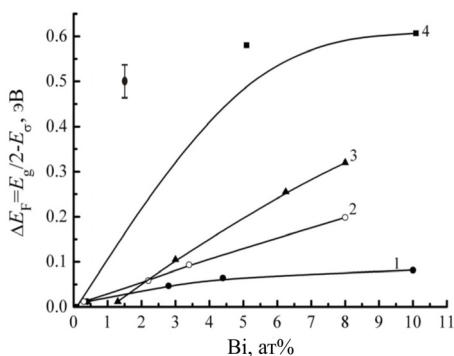
1 – ВЧ-сораспыление, 2 – лазерное соиспарение,
3 – термическое соиспарение, 4 – ионная имплантация

Рисунок 117 – Концентрационные зависимости проводимости (а), энергии активации проводимости (б) и оптической ширины запрещенной зоны (в) пленок As_2Se_3 , легированных Bi разными методами

Увеличение проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ с ростом концентрации висмута может быть связано как с уменьшением оптической ширины запрещенной зоны, так и с уменьшением энергии активации проводимости вследствие смещения уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны, обусловлен-

ного появлением примесных (донорных) уровней висмута в запрещенной зоне $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ (рисунок 118).

Рост проводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, полученных ВЧ-сораспылением, в интервале рассматриваемых концентраций примеси, напротив, обусловлен уменьшением E_g , т.к. смещение уровня Ферми незначительно $\Delta E_F \approx 0,1$ эВ. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны ХСП в этом случае, по-видимому, происходит в результате образования большей частью вводимой примеси твердых растворов на основе Se, As и Bi, которые являются узкозонными полупроводниками. Возникновение и увеличение связей Se-Bi в ВЧ-пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, вероятно, является причиной появления *n*-типа проводимости, так как соединение Bi_2Se_3 является узкозонным полупроводником с электронным типом проводимости [6, 279].



- 1 – ВЧ-сораспыление,
- 2 – лазерное соиспарение,
- 3 – термическое соиспарение,
- 4 – ионная имплантация

Рисунок 118 – Смещение уровня Ферми с концентрацией примеси у пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, полученных разными методами

Отметим, что ВЧ-пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, содержащие 15 ат.% Bi, при оптической ширине запрещенной зоны 0,90 эВ имеют энергию активации проводимости $\approx 0,10$ эВ [284]. Смещение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны в этом случае достигает 0,35 эВ, т.е. проводимость пленок является примесной. На примесный характер проводимости ВЧ-пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ указывают также результаты теоретической работы [5].

У пленок, полученных методами лазерного и термического соиспарения, рост проводимости обусловлен, видимо, действием обоих факторов. Одна часть атомов Bi входит в матрицу As_2Se_3 в электрически активном состоянии, а другая часть участвует в обра-

зовании твердого раствора, т.е. получается примесный полупроводник с уменьшенной шириной запрещенной зоны.

Разный характер встраивания примеси висмута в матрицу пленок As_2Se_3 , легированных разными методами, очевидно, обусловлен разной степенью неравновесности процессов их приготовления, которые определяют долю электрически активных атомов висмута.

Таким образом, рассмотренные неравновесные способы легирования позволяют получать аморфные полупроводниковые пленки $As_2Se_3<Bi>$ с n -типом проводимости (n - As_2Se_3) и с разными значениями основных полупроводниковых параметров.

4.6. Спектр локализованных электронных состояний в аморфных пленках n - $As_2Se_3<Bi>$

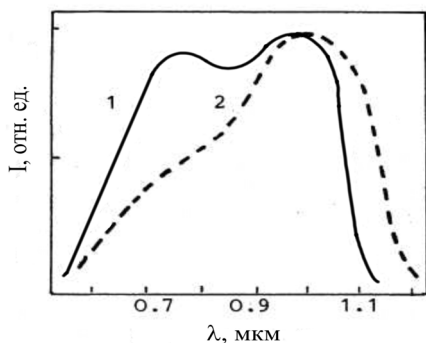
Выше (раздел 4.2) было показано, что модифицированные висмутом методом ионно-плазменного высокочастотного сораспыления аморфные пленки As_2Se_3 при концентрациях висмута в интервале от 4 до 9,8 ат. % имеют n -тип проводимости, тогда как уровень Ферми в пленках остается примерно в середине запрещенной зоны. Можно ожидать, что при более высоких концентрациях висмута эта ситуация изменится.

Исследования показали, что, действительно, у пленок $As_2Se_3<Bi>$ с концентрацией Bi , превышающей 10 ат. % и имеющих n -тип проводимости, наблюдается существенное смещение уровня Ферми от середины запрещенной зоны к зоне проводимости, то есть проводимость этих пленок является примесной [284, 285]. Так у пленок $As_2Se_3<15 \text{ ат. \% } Bi>$ при оптической ширине запрещенной зоны 0,9 эВ энергия активации проводимости составляет 0,1 эВ. Очевидно, что эти изменения должны быть связаны со спектром локализованных состояний пленок $As_2Se_3<Bi>$.

Спектр локализованных состояний в твердых телах изучается разными методами. Одним из них является метод токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [286, 287]. Для создания режима ТОПЗ необходима эффективная инжекция дырок в пленку n - $As_2Se_3<Bi>$. В качестве электрода, инжектирующего дырки, использовалась подложка из монокристаллического кремния p -типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Electroдами как к

пленкам $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, так и к кремнию служили тонкие слои Al, осажденные термическим испарением в вакууме.

Отметим, что областью спектральной чувствительности полученной гетероструктуры (ГС) $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle/p\text{-Si}$ можно управлять путем изменения концентрации Bi в пленке $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ (рисунок 119).



концентрация Bi, ат. %:
1 – 4, 2 – 15

Рисунок 119 – Спектральная характеристика фототока гетероструктуры $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle/p\text{-Si}$

Вольт-емкостные характеристики анизотипной гетероструктуры $p\text{-Si}/n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ показывают, что образуемый гетеропереход является резким [285].

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) гетероструктуры показана на рисунке 120.

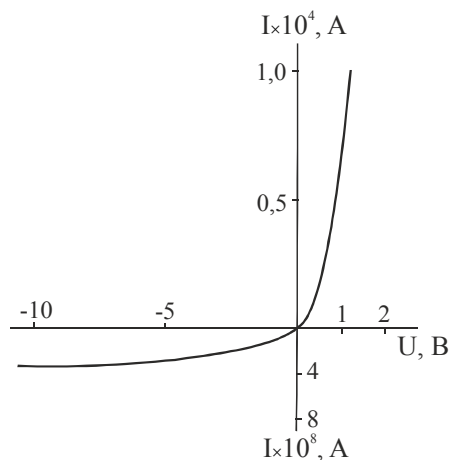


Рисунок 120 – Вольт-амперная характеристика гетероструктуры $p\text{-Si}/n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат. \% Bi}\rangle$

Видно, что ВАХ ГС существенно нелинейная. Смещению ГС в прямом направлении соответствует напряжение положительной полярности на p -Si. Максимальное значение коэффициента выпрямления $\sim 10^4$ достигается при концентрации атомов висмута в пленке As_2Se_3 , равной 15 ат.% [288, 289]. Инжекция электронов из пленки $n-As_2Se_3<Bi>$ в кремний в этом случае затруднена из-за высокого потенциального барьера на границе ГС [285]. Обратный ток ГС слабо зависит от приложенного напряжения U и с увеличением обратного смещения стремится к насыщению.

Спектр локализованных состояний в пленках $As_2Se_3<Bi>$ определялся из анализа прямой ветви вольт-амперной характеристики гетероструктуры $p-Si/n-As_2Se_3<15 \text{ ат.}\% Bi>$ (рисунок 121).

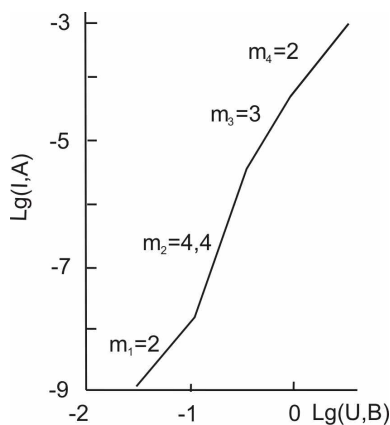


Рисунок 121 – Прямая ветвь ВАХ гетероструктуры $p-Si/n-As_2Se_3<15 \text{ ат.}\% Bi>$

Можно видеть, что при увеличении напряжения на два с половиной порядка величины наблюдается существенное, в 10^6 раз, увеличение тока. Кроме того, ВАХ имеет сложный вид и может быть описана степенным законом $I \sim U^m$ с четко выраженными четырьмя участками с разными показателями степени m . Первый участок с $m_1 = 2,0$ наблюдается при напряжениях $U < 0,14$ В; второй участок с $m_2 = 4,4$ реализуется при напряжениях $0,14 < U < 0,40$ В; третий с $m_3 = 3,0$ – при $0,40 < U < 0,80$ В и четвертый с $m_4 = 2,0$ – при $U > 0,80$ В.

Такая зависимость тока от напряжения может быть обусловлена ограничением инжекционного тока дырок из кремния

пространственным зарядом, возникающим в пленке n - $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$. Так как дырки являются неосновными носителями заряда в пленках n - $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, то вполне разумно предположить существование ТОПЗ. Проведем анализ прямой ветви ВАХ на основе теории ТОПЗ для токов монополярной инжекции [286, 287].

Как видно из рисунка 121, первый участок ВАХ с показателем степени $m_1 = 2,0$ (так называемый квадратичный участок) наблюдается при $U \leq 0,14$ В и сменяется вторым участком с $m_2 = 4,4$, на котором происходит быстрое нарастание тока и который, в первом приближении, можно считать «почти вертикальным». Это означает, что ВАХ на первом участке может быть обусловлена как моноэнергетическими ловушками, так и «безловушечным» механизмом прохождения тока. В присутствии ловушек ВАХ описывается уравнением [287]

$$J = 9/8 [\theta/(\theta + 1)] \epsilon \mu_p U^2 / d_{\text{эфф}}^3, \quad (4.8)$$

где J – плотность тока, U – приложенное напряжение, μ_p – подвижность дырок; ϵ – диэлектрическая проницаемость; $d_{\text{эфф}}$ – эффективная толщина пленки; $\theta/(\theta + 1) = p/(p + p_t)$ – функция, показывающая отношение концентрации свободных носителей p к их полной концентрации ($p + p_t$), т.е. свободных и захваченных p_t носителей. В свою очередь, θ экспоненциально зависит от температуры [287]

$$\theta = (N_v/gN_t) \exp[(E_v - E_t)/kT], \quad (4.9)$$

где N_v – эффективная плотность состояний в валентной зоне, g – фактор вырождения ловушечных состояний, N_t – концентрация ловушек, E_t – энергетическое положение уровня ловушек, E_v – энергия, соответствующая потолку валентной зоны, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

При $\theta = p/p_t \ll 1$ отношение $\theta/(\theta + 1) \approx \theta$, и температурная зависимость тока на первом участке ВАХ должна определяться температурной зависимостью θ . В этом случае из тангенса угла наклона зависимости $\lg J$ от $1/T$ можно определить энергетическое положение ловушек E_t в запрещенной зоне аморфных пленок n - $\text{As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат. \% Bi} \rangle$.

Если ловушки отсутствуют ($p_t = 0$), то $\theta/(\theta + 1) = 1$, и ВАХ описывается «безловушечным» квадратичным законом Мотта-Герни [286]. Температурная зависимость тока в этом случае определяется температурными изменениями ε и μ , которые не являются столь существенными.

На рисунке 122 (кривые 1 и 2) показаны температурные зависимости тока на первом участке ВАХ при смещении U на ГС, равном 0,07 и 0,13 В, соответственно. Можно видеть, что ток существенно увеличивается с температурой по экспоненциальному закону, при этом рассчитанная величина E_t составляет 0,56 эВ.

Приведенные результаты свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне аморфных пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 < 15 \text{ ат.}\% \text{ Bi}$ моноэнергетических ловушек для дырок, расположенных на 0,56 эВ выше потолка валентной зоны E_v , т.е. значительно ниже равновесного уровня Ферми E_{F0} . После заполнения этих ловушек наблюдается существенное увеличение тока. Концентрацию таких ловушек N_t можно оценить из соотношения [286] (в практических единицах) в предположении, что $d_{\text{эфф}} \approx d$

$$N_t = 1,1 \cdot 10^6 \varepsilon U_{\text{пзл}} / d^2 \text{ см}^{-3}, \quad (4.10)$$

где N_t – концентрация ловушек, ε – относительная статическая диэлектрическая проницаемость, $U_{\text{пзл}}$ – напряжение, при котором происходит предельное заполнение ловушек, d – толщина пленки, выраженная в сантиметрах.

Оценка величины N_t для пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 < 15 \text{ ат.}\% \text{ Bi}$ при $\varepsilon = 10$, $U_{\text{пзл}} = 0,14 \text{ В}$ и $d = 0,2 \text{ мкм}$ дает значение $\approx 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Третий участок ВАХ с $m_3 = 3$ предполагает экспоненциальное распределение ловушек в определенном энергетическом интервале в запрещенной зоне пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 < 15 \text{ ат.}\% \text{ Bi}$. Такое распределение ловушек может быть описано соотношением [286]

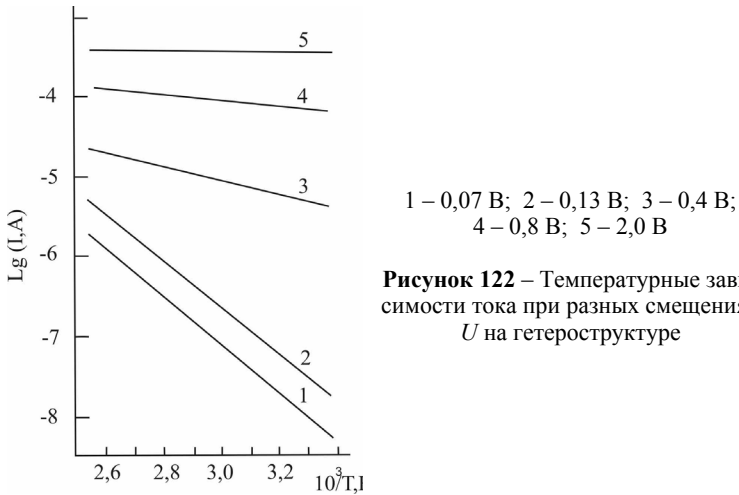
$$N(E) = N_0 \exp[(E_v - E)/\Delta], \quad (4.11)$$

где $N(E)$ – плотность ловушек на единичный интервал энергии, Δ – характеристический параметр распределения ловушек, $N_0 =$

N_V/Δ . В этом случае третий участок ВАХ должен описываться выражением [286]

$$J \approx N_V e \mu (\varepsilon/N_V e)^l (U^{l+1}/d^{2l+1}), \quad (4.12)$$

где e – заряд электрона, $l = (m_3 - 1) = \Delta/kT$. Рассчитанное значение параметра распределения ловушек Δ при $T = 295 \text{ K}$ составляет $0,05 \text{ эВ}$.



Энергетическое положение ловушек, распределенных в запрещенной зоне пленок по экспоненциальному закону, может быть определено из температурной зависимости тока $\lg I = f(1/T)$ по тангенсу угла наклона при напряжениях, соответствующих точкам изгиба на ВАХ, ограничивающих третий участок, т.е. при $U = 0,4$ и $0,8 \text{ В}$, соответственно. Эти зависимости приведены на рисунке 122 (кривые 3 и 4). Из рисунка следует, что зависимости $\lg I \sim f(1/T)$ подчиняются экспоненциальному закону с энергиями активации, соответственно, $0,19$ и $0,11 \text{ эВ}$. Полученные значения определяют энергетический интервал экспоненциального распределения ловушек в запрещенной зоне пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 < 15 \text{ ат. \% Vi} >$ относительно края валентной зоны E_V .

ВАХ на четвертом участке, также как и на первом, подчиняется квадратичному закону (рисунок 121). Однако, как видно

из приведенной на рисунке 122 зависимости $\lg I$ от $1/T$ (кривая 5), на этом участке при напряжении смещения $U = 2,0$ В ток слабо зависит от температуры, и энергия активации в низкотемпературной области составляет $\approx 0,04$ эВ. Поскольку зависимости ϵ и μ_p от температуры для изучаемых пленок не исследованы, то не представляется возможным дать однозначное заключение о механизме прохождения тока.

Если предположить, что ток на участке m_4 ВАХ ограничивается ловушками, расположенными на $0,04$ эВ выше потолка валентной зоны, то оценка их концентрации дает значение $\approx 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что меньше ожидаемой величины для плотности локализованных состояний в области «хвоста» валентной зоны [1]. В предположении «безловушечного» механизма прохождения тока ($\theta = 1$), из рисунка 121 и закона Мотта-Герни [286]

$$J = 9/8(\epsilon\mu_p U^2/d^3)$$

можно оценить дрейфовую подвижность дырок при полном заполнении ловушек. При $U = 1$ В, $I = 7,6 \cdot 10^{-5}$ А, $\epsilon = 10\epsilon_0$ (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума), $d = 0,2$ мкм и $S = 1$ мм², μ_p составляет $\sim 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Такая величина дрейфовой подвижности для «безловушечного» механизма переноса дырок в пленках $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ является весьма малой.

Исходя из результатов других исследований ХСП методом ТОПЗ можно заключить, что в спектре локализованных состояний пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ в интервале энергий вблизи края валентной зоны присутствуют ловушки, которые ограничивают подвижность дырок, но не влияют на ТОПЗ.

Важно отметить, что при экстраполяции квадратичного участка m_4 на ВАХ в область малых смещений U (рисунок 121), он располагается значительно выше квадратичного участка m_1 . Этот факт также является доказательством существенного ограничения ловушками прохождения тока на первом участке ВАХ.

Приведенные результаты позволяют построить зонную диаграмму для пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, которая приведена на рисунке 123.

Относительно природы локализованных состояний, выявленных при помощи ТОПЗ, можно предположить, что моноэнергетические ловушки с глубиной залегания $0,56$ эВ обусловлены как собственными заряженными дефектами структуры

типа D^- , так и электрически активной частью примесных атомов Bi . Ловушки, экспоненциально распределенные в энергетическом интервале $0,11 - 0,19$ эВ выше края валентной зоны, по-видимому, являются частью «хвоста» локализованных состояний валентной зоны, в формировании которого, помимо неподделенных пар электронов атомов Se , принимают участие и электрически неактивные атомы Bi .

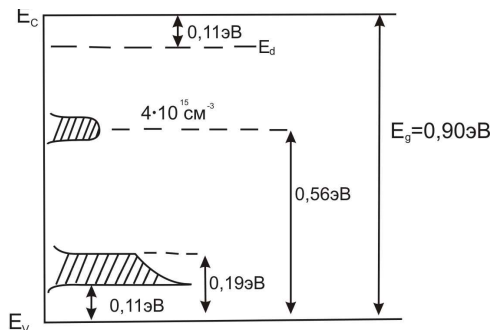


Рисунок 123 – Зонная диаграмма пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат.} \% \text{ Bi} \rangle$

Таким образом, установлено, что в результате эффективной инжекции дырок в аморфные пленки $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle \text{Bi} \rangle$ и их последующего захвата на ловушки создаются условия для возникновения в пленках токов, ограниченных пространственным зарядом. Это позволяет выявить особенности спектра локализованных состояний пленок As_2Se_3 , модифицированных висмутом в больших концентрациях.

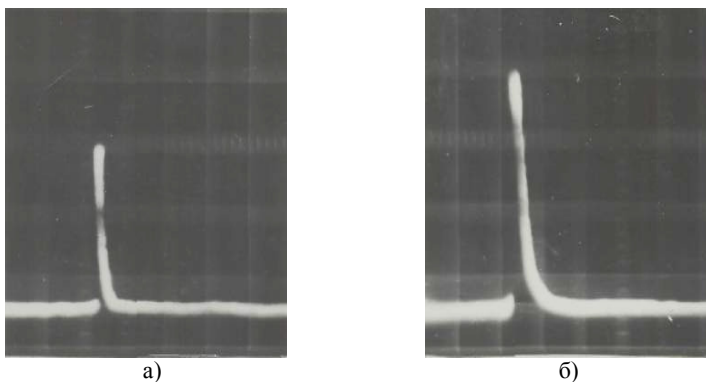
4.7. Неравновесные и фотоиндуцированные процессы в примесно-модифицированных аморфных пленках ХСП

Рассмотрим результаты изучения дрейфовой подвижности носителей заряда, фотопроводимости, фотолюминесценции, а также фотоструктурных превращений в пленках ХСП, модифицированных примесями разной химической природы [187, 271, 273]. Такие исследования позволяют выяснить влияние примеси на неравновесные и фотоиндуцированные процессы, а также получить допол-

нительную информацию об энергетическом спектре локализованных состояний в модифицированных пленках ХСП.

Дрейфовая подвижность носителей заряда. Дрейфовая подвижность носителей заряда изучена для пленок As_2Se_3 , модифицированных примесями Ni, Fe, Sm, Er, H и O [187, 271, 273], и определялась из анализа характеристик переходного фототока. Как было показано в подразделе 3.5.1, в ВЧ-пленках As_2Se_3 наблюдаются переходные фототоки, соответствующие дрейфу как дырок, так и электронов (рисунок 73).

Модифицирование селенида мышьяка примесями Ni, Fe, Sm, и Er приводит к существенному перераспределению переходных фототоков электронов и дырок по сравнению с соответствующими электронным и дырочным фототоками в немодифицированных пленках As_2Se_3 . Это иллюстрируется на рисунке 124 на примере пленок $As_2Se_3<Ni>$. По мере увеличения концентрации Ni в пленках As_2Se_3 происходит дальнейшее увеличение амплитуды электронного фототока и уменьшение амплитуды дырочного фототока. При больших концентрациях примеси (7,5 ат.% Ni) наблюдается переходной фототок, соответствующий только дрейфу электронов.



по оси абсцисс: 2,5 мкс/дел. (а, б);
по оси ординат: 0,5 мкА/дел. (а), 0,2 мкА/дел. (б);

Рисунок 124 – Осциллограммы переходного фототока электронов (а) и дырок (б) для пленок $As_2Se_3<Ni>$ при $T = 300 K$

Следует отметить, что модифицирование пленок As_2Se_3 никелем также приводит к существенному изменению формы переходного фототока. Как видно из рисунка 124, у пленок $As_2Se_3<Ni>$ наблюдается более резкий спад фототоков во времени (порядка 10^{-5} с) по сравнению с ВЧ-пленками As_2Se_3 . Такая зависимость переходных фототоков в координатах $lgJ_{\phi} - lgt$ не обнаруживает характерных изломов, и определение времени пролета и, следовательно, дрейфовой подвижности носителей заряда не представляется возможным. Однако, из сопоставления амплитуды дырочного и электронного фототоков для пленок $As_2Se_3<Ni>$ с соответствующими амплитудами фототоков для немодифицированных пленок As_2Se_3 при одинаковой напряженности электрического поля, и полагая, что концентрация фотогенерированных носителей заряда одинакова, можно оценить изменение подвижности электронов и дырок в зависимости от концентрации примеси.

Анализ амплитуды фототоков позволяет сделать вывод о значительном, примерно в 10^2 раз, превышении подвижности электронов над подвижностью дырок у пленок As_2Se_3 , модифицированных Ni. При больших концентрациях примеси практически наблюдается только фототок, соответствующий дрейфу электронов. Подобные закономерности были установлены и для пленок As_2Se_3 , модифицированных Fe, Sm и Er.

У пленок $As_2Se_3<H>$ при увеличении содержания H наблюдается некоторое (в 3-4 раза) увеличение дрейфовой подвижности дырок и уменьшение на такую же величину подвижности электронов по сравнению с дрейфовой подвижностью носителей заряда ВЧ-пленок As_2Se_3 , полученных в атмосфере Ar [290].

Дрейфовые подвижности электронов и дырок в пленках $As_2Se_3<O>$ с увеличением концентрации кислорода уменьшаются одинаковым образом. При концентрации кислорода в пленках, равной 3,8 ат.%, их величина составляет $\sim 10^{-6}$ $cm^2/(V \cdot s)$ при $E = 10^5$ В/см и $T = 300$ К [290].

Существенное увеличение подвижности электронов и уменьшение подвижности дырок при модифицировании пленок селенида мышьяка примесями Ni, Fe, Sm и Er, видимо, связано со значительным смещением уровня Ферми к зоне проводимости. В результате такого смещения E_F , с одной стороны, происходит заполнение глубоких ловушек для электронов, вследствие чего

наблюдается значительное увеличение их подвижности. С другой стороны, смещение уровня Ферми к зоне проводимости приводит к резкому увеличению вероятности захвата дырок на глубокие ловушки и, соответственно, к уменьшению подвижности дырок.

Таким образом, модифицирование селенида мышьяка Ni, Fe, Sm и Er приводит к существенному увеличению дрейфовой подвижности электронов и к уменьшению дрейфовой подвижности дырок, что свидетельствует о существенной перестройке энергетического спектра локализованных состояний As_2Se_3 .

Фотопроводимость. Фотопроводимость пленок As_2Se_3 , модифицированных примесями металлов (Fe, Ni, Cu, Sm, Er), а также пленок AsSe и As_2S_3 , модифицированных Ni [187, с. 244-247], изучалась при комнатной температуре по стандартной методике при освещении белым светом в электрических полях напряженностью $\sim 10^3$ В/см.

Установлено, что введение атомов вышеперечисленных примесей приводит к существенному, до 10^5 раз, увеличению фотопроводимости исследуемых пленок. Вместе с тем кратность изменения фототока при освещении у модифицированных пленок оказалась весьма малой, что затрудняет изучение фотопроводимости обычными методами и требует привлечения модуляционных методик. Показано, что отличительной особенностью пленочных образцов As_2Se_3 , содержащих Cu, является сравнительно большая кратность изменения проводимости при освещении. Это обусловило более детальное изучение фотопроводимости $As_2Se_3<Cu>$ обычным методом.

На рисунке 125 показана зависимость фотопроводимости σ_{ϕ} пленок $As_2Se_3<Cu>$ от концентрации введенной меди. Как видно из рисунка, введение Cu в пленки As_2Se_3 приводит к значительному росту их фотопроводимости. Так, например, фотопроводимость пленок As_2Se_3 , полученных ионно-плазменным высокочастотным распылением, при освещенности 400 лк составляет $2 \cdot 10^{-11}$ Ом⁻¹см⁻¹. Введение Cu в концентрации 5,5 ат.% приводит к увеличению фотопроводимости до значений $5 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹см⁻¹.

Температурная зависимость фотопроводимости ВЧ-пленок As_2Se_3 в интервале температур от 150 до 400 K имеет вид, характерный для большинства ХСП [5, 237]: с увеличением темпера-

туры наблюдается монотонное возрастание фотопроводимости (рисунок 126).

В области температур от 150 до 350 K, где фотопроводимость значительно превышает темновую проводимость, можно выделить участок экспоненциального нарастания фотопроводимости с температурой. Энергия активации фотопроводимости на этом участке составляет 0,32 эВ. При дальнейшем увеличении температуры фотопроводимость проходит через максимум в области температур ~ 370 K, где фототок становится сравнимым с темновым током, а затем начинает уменьшаться.

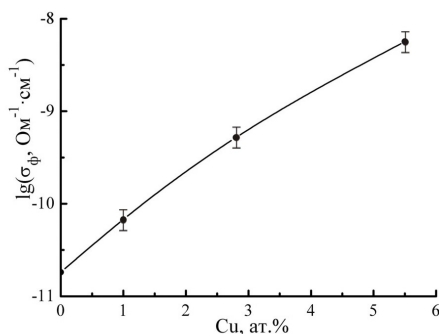


Рисунок 125 – Концентрационная зависимость фотопроводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ при $T = 300$ K

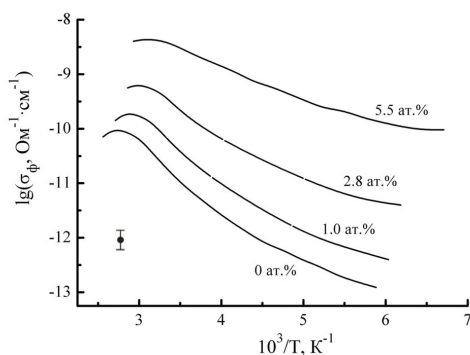


Рисунок 126 – Температурная зависимость фотопроводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ с разной концентрацией Cu

Температурная зависимость фотопроводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Cu}$, как и в случае ВЧ-пленок As_2Se_3 , характеризуется плавным нарастанием $\sigma_{\text{ф}}$ с увеличением температуры, наличием экспоненциального участка и максимума фотопроводимости.

Рост концентрации Cu в пленках As_2Se_3 приводит к уменьшению энергии активации фотопроводимости. Так, например, введение 5,5 ат.% Cu снижает энергию активации фотопроводимости ВЧ-пленок As_2Se_3 от 0,32 до 0,15 эВ. Максимум фотопроводимости при увеличении концентрации Cu смещается в сторону более низких температур.

Увеличение фотопроводимости пленок As_2Se_3 , модифицированных металлами с неполностью заполненными электронами *d*- и *f*-оболочками (Ni, Fe, Sm, Er), а также пленок AsSe, модифицированных Ni, может быть связано с несколькими факторами. В частности, можно допустить, что введение Ni, Fe, Sm и Er приводит к появлению в запрещенной зоне ХСП центров прилипания для электронов. Центрами прилипания могут быть ионизованные донорные центры, созданные примесями. Увеличение концентрации центров прилипания для электронов может привести к увеличению времени жизни дырок. Следствием этого является увеличение фотопроводимости ХСП при малых концентрациях примеси.

При больших концентрациях Ni, Fe, Sm и Er основным фактором, приводящим к увеличению $\sigma_{\text{ф}}$ модифицированных ХСП, по-видимому, является увеличение подвижности электронов.

Увеличение фотопроводимости пленок селенида мышьяка, модифицированных медью, может быть обусловлено тем, что примесные атомы Cu создают акцепторные центры в As_2Se_3 , т.е. происходит смещение уровня Ферми к валентной зоне. В результате этого уменьшается вероятность захвата дырок на глубокие центры прилипания, что приводит к увеличению подвижности дырок. Увеличение подвижности дырок, по-видимому, дает основной вклад в увеличение фотопроводимости пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Cu}$. Следует отметить, что увеличение подвижности дырок при легировании селенида мышьяка медью в процессе синтеза было установлено в работе [291].

Температурная зависимость фотопроводимости пленок As_2Se_3 , модифицированных Cu, сохраняет особенности, прису-

щие фотопроводимости ВЧ-пленок As_2Se_3 . Среди них такие, как наличие участка экспоненциального роста фотопроводимости с температурой и существование максимума σ_{ϕ} . На основании этого можно сделать вывод о том, что, видимо, процессы, определяющие характер зависимости фотопроводимости от температуры ВЧ-пленок селенида мышьяка, имеют место и в пленках As_2Se_3 , модифицированных Cu. Наблюдаемая зависимость фотопроводимости от температуры у ВЧ-пленок As_2Se_3 типична для большинства ХСП, и она достаточно хорошо может быть объяснена с позиции модельных представлений, изложенных в работах [1, 5]. Согласно этим представлениям, весь ход температурной зависимости σ_{ϕ} определяется изменением подвижности носителей заряда в низкотемпературной области и изменением времени жизни основных носителей заряда в области высоких температур.

Экспоненциально нарастающие с температурой участки фотопроводимости у пленок $As_2Se_3<Cu>$ могут быть обусловлены экспоненциальным увеличением подвижности, и по этим участкам можно оценить энергию активации подвижности, подразумевая при этом «эстафетный» механизм переноса носителей заряда. Активационный характер увеличения подвижности носителей заряда с температурой может быть обусловлен существованием ряда сравнительно глубоко расположенных по энергии уровней прилипания, контролирующих дрейфовую подвижность носителей заряда. Уменьшение фотопроводимости в области высоких температур связано с возрастанием скорости рекомбинации при больших значениях концентрации равновесных носителей и соответствующим уменьшением времени жизни неравновесных носителей заряда.

Роль электрически активной части примесных атомов Cu, видимо, заключается в трансформации спектра локализованных состояний вблизи валентной зоны As_2Se_3 путем создания акцепторных уровней, контролирующих дрейфовую подвижность и ответственных за уменьшение энергии активации фотопроводимости при увеличении концентрации Cu.

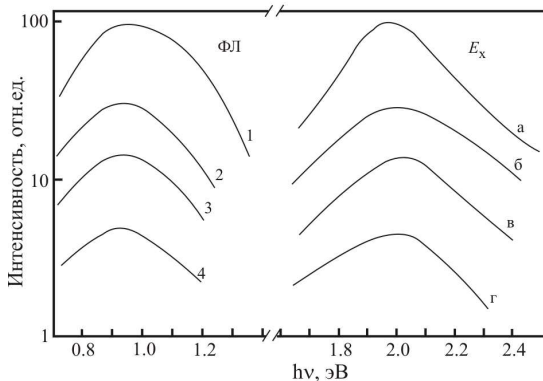
Смещение максимума фотопроводимости в сторону более низких температур при увеличении концентрации Cu в пленках As_2Se_3 , вероятно, связано с увеличением концентрации равно-

весных носителей заряда, т.к. при больших концентрациях Си наблюдается значительное увеличение темновой проводимости.

Фотолюминесценция. Изучены стационарные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) пленочных образцов стеклообразного As_2Se_3 , модифицированного примесью Ni [187, 270], концентрация которой в пленках As_2Se_3 изменялась от 0,2 до 4,0 ат. %.

Фотолюминесценция образцов возбуждалась монохроматическим светом с энергий квантов света от 1,3 до 3,1 эВ, модулированным с частотой 40 Гц. Развертка спектра фотолюминесценции по длинам волн осуществлялась с помощью монохроматора, работающего в инфракрасной области спектра (от 0,6 до 1,5 эВ). Изучение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при энергии квантов света, соответствующих максимуму в спектрах возбуждения (E_x). Интенсивность возбуждающего света в диапазоне энергий квантов света от 1,6 до 2,5 эВ была выбрана такой, чтобы не проявлялся эффект усталости ФЛ. Все измерения были выполнены при температуре жидкого азота.

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции в пленках $As_2Se_3<Ni>$ показаны на рисунке 127.



концентрация примеси Ni, ат. %: 1 и а – 0; 2 и б – 0,2;
3 и в – 0,3; 4 и г – 0,4

Рисунок 127 – Спектры излучения (1 – 4) и возбуждения E_x (а – г) фотолюминесценции пленок $As_2Se_3<Ni>$ с разной концентрацией Ni при $T = 77 K$

Из рисунка видно, что спектр возбуждения E_x ВЧ-пленок As_2Se_3 имеет вид растянутого колокола и располагается в диапазоне энергий от 1,7 до 2,4 эВ. Максимум в спектре возбуждения пленок As_2Se_3 наблюдается при энергиях, равных 1,9 – 2,0 эВ, что примерно соответствует оптической ширине запрещенной зоны. Введение Ni в пленки As_2Se_3 приводит к значительному уменьшению интенсивности и к некоторому уширению спектров возбуждения. Такое уширение спектров возбуждения фотолюминесценции может быть связано с уменьшением крутизны наклона низкоэнергетической ветви спектра E_x .

Спектр фотолюминесценции пленок As_2Se_3 , полученных ВЧ-распылением, имеет максимум в области энергий 0,95 эВ, что примерно соответствует половине значения энергии, при которой наблюдается максимум в спектре возбуждения ФЛ. Отметим, что максимум в спектре ФЛ ВЧ-пленок As_2Se_3 так же, как и в спектре стеклообразного As_2Se_3 , наблюдается при энергиях квантов света, примерно равных половине ширины оптической запрещенной зоны.

При введении Ni наблюдается существенное уменьшение интенсивности фотолюминесценции. Так, например, при концентрации Ni, равной 0,4 ат.%, интенсивность фотолюминесценции уменьшается в 20 раз по сравнению с интенсивностью ФЛ ВЧ-пленок As_2Se_3 . Увеличение концентрации Ni до 4,0 ат.% приводит практически к полному гашению фотолюминесценции. Форма спектров ФЛ при увеличении концентрации Ni существенно не изменяется, однако наблюдается сдвиг максимума излучения примерно на 0,04 эВ в область низких энергий. Новые полосы в спектре ФЛ в диапазоне энергий от 0,7 до 1,6 эВ у модифицированных Ni пленок As_2Se_3 не обнаружены.

В модельных представлениях, развитых к настоящему времени, предполагается, что фотолюминесценция в ХСП, в основном, обусловлена электронными переходами с непосредственным участием собственных заряженных дефектов структуры типа D^+ и D^- . Существенное уменьшение интенсивности ФЛ при модифицировании селенида мышьяка никелем, вероятно, связано с изменением концентрации одного из типов собственных заряженных дефектов. В частности, это могут быть дефекты типа D^+ . Указанные изменения могут происходить в результате того, что при ионизации примесных (донорных) центров, созданных

Ni, освобожденные электроны взаимодействуют с дефектами D^+ , переводя их в дефекты D^- по схеме $D^+ + 2e \rightarrow D^-$, как это предполагается в работе [292]. Существенное уменьшение интенсивности ФЛ (~в 20 раз) наблюдается при концентрации Ni в пленках As_2Se_3 , равной 0,4 ат.%. Если предположить, что большая часть донорных центров, созданных в As_2Se_3 примесью Ni, ионизована, то есть является поставщиком электронов, то концентрация освобожденных электронов может составить $\sim 10^{19}$ см⁻³. Такой концентрации электронов вполне достаточно для перевода большинства дефектов D^+ в дефекты D^- , учитывая, что максимальная концентрация собственных заряженных дефектов структуры в As_2Se_3 может достигать $10^{18} - 10^{19}$ см⁻³ [295]. Уменьшение концентрации одного из видов дефектов приводит к уменьшению вероятности излучательной рекомбинации. Это, в свою очередь, должно приводить к уменьшению интенсивности ФЛ, что и наблюдается в эксперименте.

Следует отметить, что снижение интенсивности ФЛ наблюдалось и в стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 , легированных Cu и Fe в процессе синтеза [291]. По-видимому, способность к этому в ХСП является общим свойством *d*-элементов.

Фотоструктурные превращения. Большинство исследований фотоструктурных превращений (ФСП) проведено на модельных составах ХСП – As_2Se_3 и As_2S_3 . Из результатов изучения ФСП на составах систем As-Se и As-S следует, что наиболее сильно этот эффект выражен у ХСП с избытком мышьяка и, в частности, у пленок ХСП состава AsSe. В связи с вышесказанным представлялось весьма важным выявить способность к фотоструктурным превращениям у модифицированных пленок As_2Se_3 и AsSe. В качестве модифицирующей примеси была выбрана примесь Ni, как наиболее изученная и эффективно воздействующая на основные полупроводниковые параметры пленок.

Источником оптического излучения, стимулирующего фотоструктурные превращения, служил He-Ne лазер с длиной волны излучения 0,633 мкм. ФСП регистрировались по изменениям в спектральных зависимостях пропускания света. Величина сдвига края оптического пропускания ($\Delta\lambda$) оценивалась на уровне, равном 10%.

Перед изучением фотоструктурных превращений свежеприготовленные пленки As_2Se_3 и AsSe без примеси и содержащие

примесь Ni подвергались предварительному отжигу при температуре 440 К в течение 30 мин. Необходимость такой процедуры вызвана тем, что во время приготовления пленок при помощи ионно-плазменного высокочастотного разряда уже происходит их частичная засветка за счет свечения плазмы.

В результате воздействия оптического излучения He-Ne лазера у пленок происходит сдвиг спектральных зависимостей пропускания в длинноволновую область спектра. После оптического воздействия и последующего отжига начальные оптические свойства пленок достаточно хорошо восстанавливались.

На рисунке 128 показаны зависимости сдвига края полосы оптического пропускания $\Delta\lambda$ пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ и $\text{AsSe}\langle\text{Ni}\rangle$ от концентрации введенного Ni. Из рисунка следует, что $\Delta\lambda$ практически не зависит от концентрации введенного Ni, и она несколько больше у пленок с избытком мышьяка, т.е. в пленках $\text{AsSe}\langle\text{Ni}\rangle$.

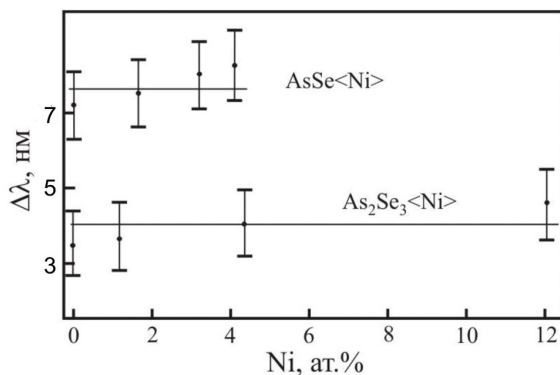


Рисунок 128 – Концентрационная зависимость смещения края полосы оптического пропускания $\Delta\lambda$ пленок As_2Se_3 и AsSe , модифицированных Ni

Таким образом, пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ и $\text{AsSe}\langle\text{Ni}\rangle$ также проявляют способность к фотоструктурным превращениям. Следует отметить, что фотоструктурные превращения в модифицированных и немодифицированных примесью пленках происходят с одинаковой интенсивностью, то есть величина эффекта ($\Delta\lambda$) в

исследуемом интервале концентраций практически не зависит от концентрации Ni.

Отсутствие влияния примеси металлов на величину ФСП отмечалось в работе [165] при легировании As_2Se_3 и $AsSe$ серебром и медью. В противоположность этому, ряд авторов отмечали, что введение металла все же влияет на ФСП, и это влияние наблюдается при больших концентрациях примеси [9].

В рассматриваемых экспериментах наибольший интерес представляло исследование влияния не столько самого факта модифицирования на ФСП, сколько того, что в результате модифицирования ряд полупроводниковых свойств резко изменяется, а способность к фотоструктурным превращениям остается практически неизменной. Подобный эффект, по всей видимости, является особенностью ХСП, проявляющейся в том, что разные свойства ХСП отличаются разной чувствительностью к введенной примеси.

Ранее отмечалось [291], что наиболее сильно и, в первую очередь, примесь в ХСП трансформирует фотоэлектрические свойства, в то время как при тех же концентрациях примеси оптические свойства, как правило, существенно не изменяются. Приведенные результаты позволяют заключить, что среди рассмотренного комплекса свойств наименьшей чувствительностью к примесному модифицированию ХСП, по-видимому, обладают фотоструктурные превращения. Этот факт, по нашему мнению, свидетельствует о том, что в основе появления примесной проводимости и фотоструктурных превращений в пленках $As_2Se_3<Ni>$ и $AsSe<Ni>$ лежат разные причины. ФСП определяются, в основном, возбуждением электронов неподеленных пар [5], на которые появление примесных центров в ХСП в результате модифицирования не оказывает сколько-нибудь существенного влияния. Примесная проводимость, как и другие специфические свойства модифицированных ХСП, связана именно с наличием электрически активных примесных центров. Наиболее ярко отсутствие связи между электронными параметрами ХСП и фотоструктурными превращениями можно видеть на примере модифицированных никелем пленок $AsSe$.

Наличие фотоструктурных превращений у модифицированных пленок ХСП представляет несомненный интерес с точки зрения практического использования некристаллических полупроводников. Существенным является тот факт, что модифициро-

вание ХСП примесями металлов позволяет получать низкоомные полупроводниковые материалы, обладающие при этом фотоструктурными превращениями. Это является важным для создания регистрирующих сред с высоким разрешением для записи информации электронным и ионным лучом, а также для получения электронных и ионных резистов для электроно- и ионолитографических процессов.

Таким образом, установлено, что введение *d*- и *f*- элементов приводит к существенному изменению таких свойств мышьяко-содержащих ХСП как фотопроводимость, фотолюминесценция, дрейф носителей заряда, связанных с перестройкой энергетического спектра локализованных состояний в запрещенной зоне ХСП, и оно практически не сказывается на фотоструктурных превращениях.

4.8. Особенности спектра электронных состояний в примесно-модифицированных аморфных пленках ХСП

Для выявления общих закономерностей воздействия примеси разной химической природы на электронные свойства пленок As_2Se_3 проследим за изменениями энергии активации проводимости E_σ и оптической ширины запрещенной зоны E_g пленок $As_2Se_3 <M>$ в зависимости от концентрации примеси, то есть за смещением уровня Ферми: $\Delta E_F = E_g/2 - E_\sigma$ (рисунок 129).

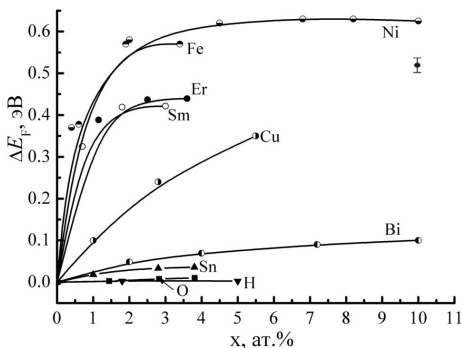


Рисунок 129 – Концентрационная зависимость смещения уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны для ВЧ-пленок $As_2Se_3 <M>$

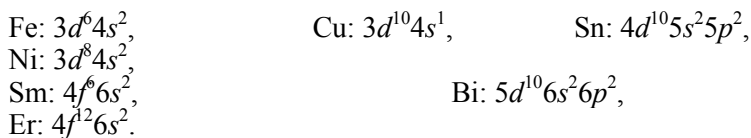
Как видно из рисунка 129, модифицирование аморфных пленок As_2Se_3 примесями Ni, Fe, Sm, Er и Cu приводит к существенному смещению уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны. В этом случае уменьшение энергии активации

проводимости при модифицировании происходит значительно сильнее, чем уменьшение оптической ширины запрещенной зоны. Однако характер зависимости ΔE_F от концентрации примеси различен. Сходные закономерности в изменении ΔE_F наблюдаются при модифицировании пленок селенида мышьяка примесями Ni, Fe, Sm, Er. В этом случае величина ΔE_F резко возрастает в области концентраций от 0 до 2 ат.%. При дальнейшем увеличении концентрации примеси ΔE_F стремится к насыщению, достигая предельных значений, равных 0,63; 0,57; 0,44 и 0,43 эВ для Ni, Fe, Er и Sm, соответственно.

Введение примеси Cu в As_2Se_3 приводит к монотонному нарастанию ΔE_F с увеличением концентрации Cu. Величина ΔE_F меньше, чем в случае пленок As_2Se_3 , модифицированных Ni, Fe, Sm, Er, и составляет 0,35 эВ при концентрации Cu, равной 5,5 ат.%.

Модифицирование пленок селенида мышьяка Sn практически не влияет на положение уровня Ферми и не приводит к заметному изменению энергии активации проводимости и оптической ширины запрещенной зоны. Следовательно, положение уровня Ферми остается неизменным. В противоположность этому, примесные атомы Bi уменьшают как E_g , так и E_σ , но таким образом, что при концентрации до 10 ат.% величина $E_g/2$ примерно равна E_σ , и смещение ΔE_F незначительно.

Чтобы понять различие и сходство влияния примесей металлов разной химической природы на величину ΔE_F , рассмотрим электронные конфигурации последних s , p , d и f -оболочек их атомов [293]



Видно, что атомы Ni и Fe имеют неполностью заполненную электронами $3d$ - оболочку (число электронов на заполненной d -оболочке равно 10), а атомы Sm и Er – неполностью заполненную $4f$ -оболочку. У атомов Cu, Sn и Bi d -оболочки заполнены полностью.

Примеси металлов Fe, Ni, Sm, Er, Cu, Bi и Sn, используемые в качестве модификаторов, по характеру влияния на величину ΔE_F могут быть разбиты на три класса (рисунок 129). К первому классу относятся элементы, вызывающие резкий существенный сдвиг уровня E_F при малых концентрациях примеси с последующим насыщением. Это переходные (Ni, Fe) и редкоземельные (Sm, Er) металлы с неполностью заполненными электронами $3d$ - и $4f$ - оболочками, соответственно. Элементы второго класса, у которых $3d$ -оболочки полностью заполнены электронами (Cu), вызывают менее существенный сдвиг E_F . Элементы третьего класса практически не влияют на положение уровня Ферми (Sn, Bi). Отметим, что модифицирование элементами первого и второго классов приводит к появлению примесной проводимости в As_2Se_3 . Хотя по признаку, положенному в основу используемой классификации, Bi относится к элементам третьего класса, его влияние на электронные свойства пленок As_2Se_3 проявляется специфическим образом. Также как и при модифицировании элементами первого и второго классов, модифицирование пленок As_2Se_3 висмутом приводит к появлению примесной проводимости.

Таким образом, различие в строении электронных оболочек атомов примесей металлов, то есть химическая природа примесей, видимо, определяет их влияние на основные электронные параметры ХСП.

Существенное изменение проводимости, энергии активации проводимости, коэффициента термо-эдс при модифицировании ХСП переходными и редкоземельными металлами свидетельствует о том, что часть примеси входит в матрицу некристаллического полупроводника в электрически активном состоянии, без насыщения всех своих валентных связей. Другими словами, d - и f -элементы, по-видимому, создают в запрещенной зоне ХСП примесные уровни типа донорных или акцепторных. В частности, d -элементы с неполностью заполненной электронами $3d$ -оболочкой (Fe, Ni), по-видимому, образуют в запрещенной зоне As_2Se_3 донорные уровни. Такая ситуация может реализоваться благодаря свойству d -элементов проявлять переменную валентность за счет наличия неполностью заполненных электронами $3d$ - оболочек и близости энергий последних s - и d - оболочек, которые почти полностью экранируются электронами внутренних

оболочек, что значительно облегчает ионизацию атомов [293]. В пользу этого предположения свидетельствуют изменение знака коэффициента термо-эдс пленок As_2Se_3 , модифицированных примесями Fe и Ni, а также наличие примесных атомов железа, типичного представителя $3d$ -элементов, в разных валентных состояниях Fe^{+3} и Fe^{+2} , как это следует из мёссбауэровских спектров. Таким образом, при модифицировании примесями Fe и Ni уровень Ферми в селениде мышьяка смещается к зоне проводимости. Так как введение Ni в пленки As_2S_3 и $AsSe$ приводит к аналогичным изменениям электронных параметров σ , E_g и E_g , то, по-видимому, в $As_2Se_3<Ni>$ и $AsSe<Ni>$ уровень Ферми также смещается к зоне проводимости.

Из анализа результатов по модифицированию селенида мышьяка Cu трудно сделать однозначный вывод о том, являются ли примесные атомы Cu в As_2Se_3 донорами или акцепторами. Однако, в работе [294] на основе результатов изучения аннигиляции позитронов в стеклообразном As_2Se_3 , легированном Cu в процессе синтеза, делается вывод о том, что атомы Cu в As_2Se_3 образуют отрицательно заряженные примесные центры Cu^{-3} . Основываясь на этом факте, а также учитывая характер изменения σ , ΔE_F и S_T в пленках As_2Se_3 , модифицированных Cu, можно предположить, что примесные атомы Cu создают в As_2Se_3 центры типа акцепторных. Уровень Ферми в этом случае смещается к валентной зоне, тип проводимости пленок не изменяется, а уменьшение величины коэффициента термо-эдс происходит, в основном, за счет уменьшения энергии активации проводимости, которая является линейной функцией S_T [1].

Результаты исследований эффекта Мёссбауэра, электрических и оптических свойств пленок $As_2Se_3<Sn>$ и селенида мышьяка, легированного Sn в процессе синтеза, позволяют сделать заключение о причине электрической пассивности атомов олова. Атомы Sn, независимо от способа введения, находятся в As_2Se_3 в искаженном тетраэдрическом окружении и встраиваются в матрицу некристаллического полупроводника таким образом, что, проявляя максимальную валентность, равную 4, и преимущественно связываясь с атомами Se, насыщают все свои валентные связи, и, естественно, не могут создавать в запрещенной зоне ХСП электрически активные центры типа донорных или акцепторных. На основании этого факта, а также принимая

во внимание результаты по модифицированию селенида мышьяка примесями Ni, Fe, Sm, Er и Cu, можно сделать вывод о том, что «эффект модифицирования» халькогенидных стекол обусловлен как химической природой примеси, так и способом ее введения в ХСП.

Наряду с этим следует отметить, что сравнение результатов по модифицированию пленок As_2Se_3 переходными металлами (Ni, Fe, Cu) с результатами, имеющимися в литературе по легированию селенида мышьяка этими же примесями в процессе синтеза [291, 295], показывает, что примеси переходных металлов, внедренные в ХСП методом сораспыления, более эффективно влияют на электрические свойства ХСП. Так, например, в процессе синтеза в стеклообразный As_2Se_3 может быть введено не более чем 0,5 ат.% Ni. Такая концентрация примеси Ni не приводит к заметному изменению проводимости и энергии активации проводимости As_2Se_3 . Модифицирование пленок селенида мышьяка 0,5 ат.% Ni, напротив, приводит к увеличению σ на 3 порядка величины и снижению E_σ от 1,04 до 0,51 эВ.

Отметим, что модифицирование пленок a-Si:H примесью Cu также приводит к существенным изменениям их электронных свойств, обусловленных появлением в матрице этих пленок электрически активного примесного центра [296].

Существуют несколько модельных представлений, объясняющих электронные свойства модифицированных некристаллических полупроводников [5, 262, 277, 292, 297]. Например, авторы работы [292] предполагают, что примесные атомы переходных металлов, в частности атомы Ni, входят в ХСП при модифицировании в состояниях Ni^+ , Ni^{+2} и т.д., создавая в запрещенной зоне ХСП донорные центры. При ионизации этих центров происходит перестройка собственных заряженных дефектов структуры ХСП ($C_3^+ + 2e \rightarrow C_1^-$), ответственных за закрепление уровня Ферми посередине запрещенной зоны. При увеличении концентрации примеси происходит полная компенсация дефектов C_3^+ и переход их в дефекты C_1^- , в результате чего имеет место смещение уровня Ферми к зоне проводимости, увеличение проводимости и реализация *n*-типа проводимости. Однако механизм плавного уменьшения энергии активации примесной проводимости и смещения уровня Ферми, наблюдаемый в экспериментах по модифицированию НП, в рамках этой модели не ясен.

В работе [262] предполагается, что примесные атомы переходных металлов образуют в запрещенной зоне ХСП систему двух близко расположенных по энергиям ($\sim 0,2$ эВ) донорного и акцепторного уровней. Изменение σ , E_σ и ΔE_F объясняется взаимодействием примесных центров с собственными заряженными дефектами структуры типа D^+ и D^- . Количественные расчеты, проведенные в рамках этой модели, удовлетворительно описывают смещение уровня Ферми при больших концентрациях примеси и температурную зависимость проводимости при высоких температурах. К недостаткам модели можно отнести отсутствие достаточной наглядности, а также ряд необоснованных допущений.

В [5] предложена микронеоднородная модель легирования ХСП, основанная на анализе большого числа экспериментальных фактов. Согласно этой модели, электронные примесные состояния возникают в результате появления в структуре ХСП жестких, более высококоординированных по сравнению с лабильной низкокоординированной матрицей, микрообластей. Жесткость этих микрообластей препятствует выполнению «правила 8-N» для попавших в них примесных атомов. Донорный или акцепторный тип электронного примесного состояния зависит от соотношения валентности примесного атома и координационного числа атомов, составляющих микрообласть. Предполагается, что примесные атомы способствуют появлению микрообластей, а химическая природа истинного электрически активного центра, ответственного за появление электронного примесного состояния внутри микрообласти, должна выясняться в каждом конкретном случае. Эта модель позволила объяснить многие свойства модифицированных ХСП. Однако, в рамках этой модели механизм смещения уровня Ферми в модифицированных ХСП при небольших концентрациях примеси остается неясным.

По нашему мнению, качественные изменения основных полупроводниковых параметров при модифицировании ХСП переходными металлами с неполностью заполненной электронами $3d$ -оболочкой (Ni, Fe) и появление примесной проводимости более наглядно можно продемонстрировать на следующей зонной модели (рисунок 130). В основу этой модели положены экспери-

ментальные результаты изучения σ , E_{σ} , S и ΔE_F , а также эффекта Мёссбауэра в пленках As_2Se_3 , модифицированных Fe.

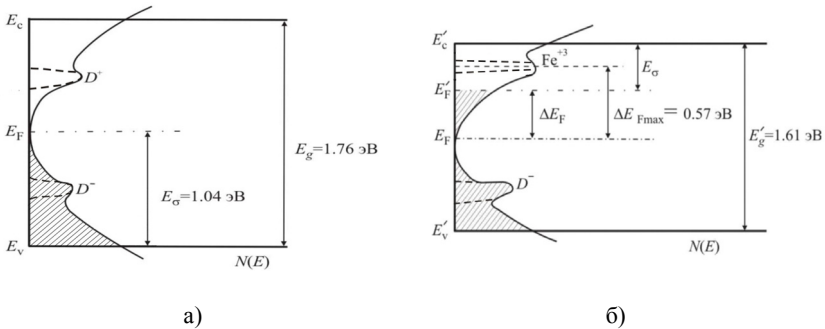


Рисунок 130 – Энергетическая диаграмма плотности состояний исходного As_2Se_3 (а) и модифицированного Fe (б)

Известно, что для некристаллических полупроводников и, в частности для As_2Se_3 , характерно наличие в запрещенной зоне как квазинепрерывно распределенных локальных состояний [1], так и состояний, образуемых собственными заряженными дефектами структуры типа D^+ и D^- [1] (рисунок 130, а). Роль примесных атомов Fe заключается в том, что часть атомов железа при встраивании в матрицу As_2Se_3 отдают 2 электрона на связь с атомами селена, а один электрон поставляют в зону проводимости, т.е. в запрещенной зоне As_2Se_3 образуется донорный уровень. При концентрации железа менее 2,5 ат.% все донорные центры ионизованы. Именно этим ионизованным донорным центрам отвечают мёссбауэровские спектры Fe^{+3} (рисунок 130, б). Электроны, освобожденные с донорных центров, заполняют свободные разрешенные состояния вблизи уровня Ферми E_F , что приводит к плавному смещению E_F от середины запрещенной зоны к уровню, образуемому донорным центром железа. При достижении этого уровня часть донорных центров железа будет находиться в неионизованном состоянии, которому отвечает мёссбауэровский спектр Fe^{+2} , появляющийся при концентрациях Fe, превышающих 2,5 ат.%. Величина смещения уровня Ферми ΔE_F при этом должна достигнуть насыщения, что и наблюдается в эксперименте (рисунок 129). По-видимому, постепенное смещение уровня E_F относительно середины запрещенной зоны при малых концентрациях примеси и приводит к плав-

ному уменьшению энергии активации примесной проводимости. Поскольку смещение E_F у пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ происходит, по-видимому, к зоне проводимости, то следует ожидать появления проводимости электронного типа. Предельное смещение уровня Ферми $\Delta E_{F\text{max}}$, в рамках описанной модели, соответствует энергетическому положению донорного уровня железа Fe^{+3} относительно середины запрещенной зоны пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Fe}\rangle$ (рисунок 130, б).

Собственные заряженные дефекты структуры типа D^+ и D^- , концентрация которых в As_2Se_3 по оценке ряда авторов может достигать $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [6, 298], по-видимому, не могут существенно повлиять на рассмотренный механизм смещения уровня Ферми, поскольку уже при концентрации Fe в пленках As_2Se_3 , равной 0,1 ат.%, число электронов, освобожденных с донорных центров при их ионизации, может составить $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Такой концентрации электронов вполне достаточно для перевода дефектов D^+ в D^- ($D^+ + 2e \rightarrow D^-$). Новые дефекты типа D^+ и D^- при этом образоваться не могут, так как модифицирование относится к «холодным» способам легирования [292, 298].

Приведенные модельные представления, очевидно, можно распространить и на пленки As_2Se_3 , модифицированные примесями Ni, Sm и Er, а также и на пленки составов As_2S_3 и AsSe , модифицированных никелем, так как имеются общие закономерности их влияния на основные электронные параметры пленок. В частности, примеси Ni, Er и Sm в селениде мышьяка, по-видимому, образуют в запрещенной зоне донорные уровни, расположенные, соответственно, на 0,63; 0,44 и 0,43 эВ относительно середины запрещенной зоны.

Как было показано выше, примесная проводимость в As_2Se_3 , модифицированном Ni, Fe, Sm и Er, в области температур от 300 до 440 K имеет зонный характер и осуществляется, согласно предложенной модели, путем термической активации носителей заряда с уровня Ферми в зону проводимости. Доминирование прыжкового механизма проводимости у модифицированных ХСП может наблюдаться, видимо, в следующих случаях. Во-первых, при малых концентрациях примеси, когда энергия активации примесной проводимости достаточно велика, и при низких температурах (100-290 K). Прыжки носителей заряда в этом случае могут осуществляться по разрешенным состояниям вбли-

зи уровня Ферми. Во-вторых, при наличии нескольких донорных центров, созданных примесями (например, Fe^{+3} и Fe^{+2}), в той области температур, в которой проводимость за счет обмена электронами между донорными центрами будет превалировать над проводимостью по разрешенной зоне.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать заключение, что при модифицировании ХСП примесные атомы переходных и редкоземельных элементов с неполностью заполненными электронами, соответственно, d - и f -оболочками, с одной стороны, создают в запрещенной зоне ХСП примесные центры типа донорных. Ионизация донорных центров, в свою очередь, приводит к смещению уровня Ферми от середины запрещенной зоны к зоне проводимости и появлению примесной проводимости электронного типа. С другой стороны, часть примесных атомов металлов образует с компонентами ХСП твердые растворы, в результате чего наблюдается уменьшение оптической ширины запрещенной зоны.

Покажем, что проводимость пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$, обусловленная примесным уровнем никеля, может быть хорошо описана как проводимость сильно компенсированного полупроводника. Действительно, для сильно компенсированного полупроводника (для определенности рассмотрим полупроводник n -типа) существует большая область значений концентраций примеси и температур, в которой количество электронов в разрешенной зоне составляет [278]

$$n = N_c \frac{N_d - N_a}{N_a} \exp(-E_d / kT), \quad (4.13)$$

где E_d – уровень донора (его энергетическое положение относительно края зоны проводимости); N_d , N_a и N_c – концентрация доноров, акцепторов и эффективная концентрация состояний в зоне проводимости. Зонная электронная проводимость равна

$$\sigma = e\mu N_c \frac{N_d - N_a}{N_a} \exp(-E_d / kT) = \sigma_0 \frac{N_d - N_a}{N_a} \exp(-E_d / kT), \quad (4.14)$$

где μ – подвижность электронов в зоне проводимости.

Значения предэкспоненциального множителя, определенные путем экстраполяции температурных зависимостей проводимос-

тей, равны $\approx 10^{-2}$ и $\approx 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ для концентрации никеля, равной 1,8 и 4,3 ат. %, соответственно.

Полагая, что $\sigma_0 = 10^2$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ [1], из условия совпадения экспериментальных данных с величиной предэкспоненциального множителя в (4.14) получаем, что значения $(N_d - N_a)/N_a$ равны 10^{-4} и 10^{-3} для соответствующих концентраций. Таким образом, можно сделать вывод, что степень компенсации близка к единице. Отсюда следует, что донорно-акцепторноподобные примеси в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ рождаются парами. Вероятнее всего, что такие пары состоят из иона Ni^+ (донор) и заряженной оборванной связи D^- (акцептор).

Выше предполагалось, что примесная проводимость в $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Ni}\rangle$ осуществляется по нелокализованным состояниям, т.е. $\sigma_0 = 10^2$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Если же перенос носителей заряда осуществляется посредством прыжков по локализованным состояниям, непосредственно примыкающим к запрещенной зоне, то значение σ_0 должно быть на два-три порядка меньше. В этом случае качественные выводы о степени компенсации остаются верными.

На основании рассмотренных результатов по модифицированию $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ примесями разной химической природы, а также принимая во внимание данные, имеющиеся в литературе по модифицированию других составов ХСП и $\alpha\text{-Si:H}$ [137, 138, 262, 296], можно сделать вывод о том, что метод ионно-плазменного сораспыления (модифицирования), по-видимому, является универсальным методом, позволяющим вводить в некристаллические полупроводники разные примеси в больших количествах, избегая кристаллизации, и, тем самым, управлять основными полупроводниковыми параметрами некристаллических полупроводников в широких пределах. Свойства примесно-модифицированных некристаллических полупроводников зависят, прежде всего, от химической природы вводимой примеси, а также и от ее концентрации.

Приведенные результаты являются важными для развития фундаментальных представлений о взаимосвязи ближнего и среднего порядков в расположении атомов, локальной структуры, примесных состояний и энергетического спектра электронов в некристаллических полупроводниках. Они открывают новые возможности получения пленок некристаллических полупроводников с заданными электронными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 560 с.
- 2 Аморфные полупроводники /под ред. М. Бродски.: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 320 с.
- 3 Аморфный кремний и родственные материалы /под ред. Х. Фрицше.: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 544 с.
- 4 Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 403 с.
- 5 Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках /под ред. К.Д. Цендина. – СПб.: Наука, 1996. – 486 с.
- 6 Неупорядоченные полупроводники /под ред. А.А. Айвазова. – МЭИ: ВШ, 1995. -352 с.
- 7 Минаев В.С. Стеклообразные полупроводниковые сплавы. – М.: Metallurgy, 1991. – 408 с.
- 8 Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 670 с.
- 9 Несеребрянные фотографические процессы /под ред. А.Л. Каружанского. – Л.: Химия, 1984. – 376 с.
- 10 Структура и электронные свойства аморфного гидрогенизированного кремния /под ред. Дж. Джоунополуса и Дж. Люковски.: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – Т. 2.- 363 с.
- 11 Savvides N., Diamond like thin films and their properties // Material science forum. – 1989. – Vol. 52-53. – P. 412-420.
- 12 Kuznetsov S.L., Mikhailov M.D., Pecheritsyn I.M., Turkina E.Y. Structural chemical processes at the synthesis of chalcogenide glasses //J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – Vol. 213-214. – P. 68-71.
- 13 Ишимов В.М., Сенокосов Э.А., Дементьев И.В., Гоглидзе Т.И. Технологические условия оптимизации оптоэлектронных параметров пленок стеклообразных полупроводников $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$, получаемых на рулоновой основе //Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, №16. – С. 79-84.
- 14 Nagels P. Plasma-enhanced chemical vapour deposition and structural characterization of amorphous chalcogenide films //ФТП. – 1998. – Т.32, №8. – С. 958-963.
- 15 Дембовский С.Ф., Четкина Е.А. Стеклообразование. – М.: Наука, 1990. – 278 с.
- 16 Nagels P., Callaerts R., Van Roy M. Plasma deposition of amorphous As-S films //J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – Vol. 229-302. – P. 1013-1017.
- 17 Nemeč P., Frumar M., Jedelsky J., Jelnek M., Lancok J., Gregora I. Thin amorphous chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. – Vol. 137-138. – P. 1001-1004.
- 18 Koto W., Binod K., Amorendra R. Effect of deposition rate on structure and properties of As_2S_3 film //Thin Solid Films. – 1988. – Vol. 161. – P. 139-147.
- 19 Starbova K., Dikova J., Starbov N. Structure related properties of obliquely deposited amorphous a- As_2S_3 thin films //J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol. 210, № 2-3. – С. 261-266.

20 Diaz R., Leon M., Rueda F., Merino J.M. Flash evaporation of chalcogenide thin films //Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361-362, № 1. – P. 22-27.

21 Andriesh A.M. Chalcogenide glasses in optoelectronics //ФТП. – 1998. – Т. 32, № 8. – С. 970-975.

22 Лебедев Э.А., Цендин К.Д. Фазовые переходы, происходящие в халькогенидных стеклообразных полупроводниках при воздействии на них импульсами электрического поля и лазерного излучения //ФТП. – 1998. – Т. 32, № 8. – С. 939-943.

23 Saitoh A., Gotoh T., Tanaka K. Chalcogenide-glass microlenses for optical fibers //J. Non-Cryst. Solids. – 2002. –Vol. 299-302. – P. 983-987.

24 Enke K. Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) for optical, electrical and mechanical application //Material science forum. –1989. –Vol. 52-53. –P.559-567.

25 Notholt J., Liese J. The influence of the preparation conditions on the structure of evaporated As_2Se_3 layers //Phys. Status solidi A. – 1989. – Vol. 114, № 1. – С. 207-213.

26 Itoh K., Misawa M., Fukunaga T. Short-range structures of amorphous Se-Te prepared by mechanical alloying //J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – Vol. 293-295. – P. 575-579.

27 Захаров В.П., Герасименко В.С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 264 с.

28 Татарнинова Л.М. Структура твердых аморфных и жидких веществ. – М.: Наука, 1983. – 150 с.

29 Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка. Стеклообразное и кристаллическое состояние в системе As_2Se_3 - As_2Te_3 //ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 1. – С. 256-262.

30 Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка. Внесение поправок в кривые радиального распределения //ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 1. – С. 246-255.

31 Elliott S.R. The origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses and liquids //J. of Physics: Condensed Matter. – 1992. – Vol. 4, № 38. – P. 7661-7678.

32 Neov S., Gerasimova I., Skordeva E., Arsova D., Pamukchieva V., Mikula P., Lukas P., Sonntag R. Neutron diffraction study on the medium and short-range order of ternary chalcogenide glasses //J. Mat. Science. – 1999. – Vol. 34, №15. – P. 3669-3676.

33 Smorgonskaya E.A., Baidakova M.V., Faleev N.N., Mazets T.F. Nano-scale medium-range order in semiconducting glassy chalcogenides // J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 192-193. – P. 149-152.

34 Elliott S.R. Extended-range order, interstitial voids and the first sharp diffraction peak of network glasses //J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 185, №1-2. – P. 40-48.

35 Elliott S.R., Kolobov A.V. Reversible photo-amorphization of crystalline films of $As_{50}Se_{50}$ //J. Non-Cryst. Solids. – 1995. – Vol. 189, № 3. – P. 297-300.

36 Chechetkina E.A. Is there a relation between glass-forming ability and first sharp diffraction peak? //J. of Physics: Condensed Matter. – 1995. – Vol. 7, № 16. – P. 3099-3114.

- 37 Cervinka L. Modeling the structure in the chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1988. – Vol. 106. – P. 291-299.
- 38 Cervinka L. Several remarks on the medium-range order in glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – Vol. 232-234. – P. 615-618.
- 39 Cervinka L., Pakula T. Modeling of medium-range order in glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – Vol. 232-234. – P. 619-626.
- 40 Afify N., Gaber A., Abdalla I., Talaat H. Structural study of chalcogenide glass $\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ // *Physica B: Condensed Matter.* – 1997. – Vol. 229, №2. – P.167-172.
- 41 Saffarini G. Intermediate range order in $\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ bulk glasses // *Materials Letters.* – 1998. – Vol. 35, № 5-6. – P. 314-316.
- 42 Elliot S.R., Uhlherr A. Extended-range structural correlations in amorphous solids // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – Vol. 192-193. – P. 98-101.
- 43 Elliott S.R., Lee J.H. Simulation evidence for the origin of the first sharp diffraction peak // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – Vol. 192-193. – P. 133-136.
- 44 Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. Структурные модели стекол и структура кристаллических халькогенидов // *ФТТ.* – 1963. – Т. 5, № 2. – С. 683-687.
- 45 Kolobov A.V., Konstantinov O.V. Optical absorption in semiconductors within the framework of the configuration –coordinate model // *Phil. Mag.* – 1983. – Vol. B47, №1. – P. 1-9.
- 46 Emelianova E.V., Hertogen P., Arkhipov V.I., Adriaenssens G.J. A model of photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – Vol. 266-269. – P. 954-958.
- 47 Tanaka K. Nanostructured chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2003. – Vol. 326-327. – P. 21-28.
- 48 Aniya M. A model for the photo-electro ionic phenomena in chalcogenide glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – Vol. 198-200. – P. 762-765.
- 49 Paesler M.A., Pfeiffer G. Modeling the structure and photostructural changes in amorphous arsenic sulfide // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – Vol. 137-138. – P. 967-972.
- 50 Brazhkin V.V., Lyapin A.G. High-pressure phase transformations in liquids and amorphous solids // *J. of Physics: Condensed Matter.* – 2003. – Vol. 15, № 36. – P. 6059-6084.
- 51 Uemura O., Sagara Y., Muno D., Satow T. The structure of liquid As_2Se_3 and GeSe_2 by neutron diffraction // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1978. – Vol. 30, № 2. – P. 155-162.
- 52 Yao M., Endo H. Structure and physical properties of liquid chalcogens // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – Vol. 205-207, № 1. – P. 85-88.
- 53 Sadigh B., Dzugutov M., Elliott S.R. Medium-range order in a simple monatomic liquid // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – Vol. 232-234. – P. 20-24.
- 54 Pfeiffer G., Brabec C.J., Jefferys S.R., Paesler M.A. Structural models of glassy As_2S_3 : Intermediate-range order and photostructural changes // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39, № 17. – P. 12861-12871.
- 55 Hach C.T., Cerquarichardson K., Varner J.R., Lacourse W.C. Density and microhardness of As-Se glasses and glass fibers // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1997. – Vol. 209, № 1-2. – P. 159-165.

- 56 Зорина Е.Л., Ярембаш Е.И., Вигилева Е.С. Инфракрасный спектр поглощения As_2Se_3 //ЖНХ. – 1963. – Т. 8, № 8. – С. 2011-2012.
- 57 Lucovsky G. Optic modes in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 //Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6. – P. 1480-1491.
- 58 Aggarwal I.D., Sanghera J.S., Lloyd I.K., Nguyen V.Q., Freitas J.A. Structural investigation of chalcogenide and chalcogen halide glasses using Raman spectroscopy //J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol. 248, № 2-3. – P. 103-114.
- 59 Surovtsev N.V., Pugachev A.M., Nenashev B.G., Malinovsky V.K. Low-frequency Raman scattering in As_2S_3 glass former around the glass transition //J. of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15, № 45. – P. 7651-7662.
- 60 Wang Y., Nakamura M., Murase K., Matsuda O. A study of network dimensionality in chalcogenide glass by low frequency Raman scattering //Physica B: Condensed Matter. – 1999. – Vol. 263-264. – P. 330-332.
- 61 González-Leal J. M., Vlček Mir., Prieto-Alcón R., Stronski A., Wágner T., Márquez E. Thermal relaxation of the structural and optical properties of amorphous $As_{40}S_{60-x}Se_x$ films //J. Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol. 326-327, № 1. – P. 146-153.
- 62 Minaev V.S. On nanoheteromorphous structure of chalcogenide glasses //J. Optoelectronics and Adv. Materials. – 2001. –Vol. 3, № 2. – P. 233-239.
- 63 Минаев В.С., Тимошенко С.П. Концепция полимерного наногетероморфного строения стекла //Материалы электронной техники. – 2003. –№ 1. – С. 30-38.
- 64 Минаев В.С., Терашкевич И.М., Тимошенко С.П., Калугин В.В., Новиков С.Н. Полимерно-наногетероморфная структура некристаллического углерода //В сб.: Микросистемная техника. Моделирование технологии контроля: сборник научных трудов /под ред. С.П. Тимошенко. – М., 2007. – С. 157-186.
- 65 Green D.C., Mckenzie D.R., Lukins P.B. The microstructure of carbon thin films //Material science forum. –1989. –Vol. 52-53. –P.103-124.
- 66 Robertson J. Electronic structure and bonding of a-C:H //Material science forum. –1989. –Vol. 52-53. – P.125-150.
- 67 Pesin L.A., Baitinger E.M. A new structural model of glass-like carbon //Carbon. –2002. –Vol. 40. –P.295-306.
- 68 Mominzaman Sh.M., Krishna K.M., Soga T., Jimbo T., Umeno M. Raman spectra of ion beam sputtered amorphous carbon //Carbon. –2000. – Vol.38. –P.127-131.
- 69 Yoshikao M. Raman spectra of diamond like amorphous carbon films //Material Science forum. –1989. –Vol.52-53. –P.365-386.
- 70 DiHu Chen., Aixiang Wei., Wong S.P., Shaoqi Peng., Xu J.B., Wilson I.H. Synthesis and microstructural properties of tetrahedral amorphous carbon films //J. Non-Cryst. Solids. –1999. –Vol .254. – P.161-166.
- 71 Juh-Tzeng lue., Sheng-Yuan Chen., Chi-ling Chen., Mei-Chung Lin. Field emission studies of diamond like carbon films grown by RFCVD // J. Non-Cryst. Solids. –2000. –Vol.265. – P.230-237.
- 72 Almasov N. Zh., Tsendin K.D., Prikhodko O.Yu. Inversion of the impurity conductivity sign in $As_2Se_3:Bi$ films deposited by two different methods// Semiconductors. – 2012. – Vol. 46, № 10. – P. 1296 – 1298.

- 73 Soonil Lee., Sung Jin Park., Soo-ghée Oh., Won Mok Kim, Jang HwanBae., Byung-Ki Cheong., Soon Gwang Kim. Optical and mechanical properties of amorphous CN films //Thin solid films. – 1997. –Vol. 308-309. – P. 135-140.
- 74 Zheng W.T., Broitman E., Hellgren N., Xing K.Z., Ivanov I., Sjostom H., Hultman L., Sundgren P. Reactive magnetron sputtering of CN_x thin films at different substrate bias //Thin solid films. – 1997. –Vol. 308-309. – P. 223-227.
- 75 Bouree J.E., Heitz T., Godet C., Drevillon B., Conde J.P., Chu V., Berberan M.N., Federov A. Photoluminescence of polymer-like amorphous carbon films grown in different plasma reactors //J. Non-Cryst. Solids. –1998. – Vol.227-230. – P.574-578.
- 76 Saito K., Itoh T., Katoh Y., Okada N., Hatta A., Inomotto H., Nitta S., Nonmura S., Hiraki A. Properties and electron field emission of highly resistive and transparent polymer like a-C:H //J. Non-Cryst. Solids. –2000. – Vol. 266-269. – P.788-792.
- 77 Chen C.W., Robertson J. Nature of disorder and localization in amorphous carbon //J. Non-Cryst. Solids. –1998. –Vol. 227-230. – P.602-606.
- 78 Robertson J. Defects in diamond like carbon //Phys. Stat. Sol. (a). – 2001. –Vol.186. – P.177-185.
- 79 Romanko L.A., Gonter A.G., Khandozhko S.I., Kutsay A.M., Gorokhov S.N. Electrophysical properties of a-C:H films //Proceeding of the international symposium of diamond films and related materials (ISDF). –1999. – P.233-236.
- 80 Prikhodko O., Almasov N., Dyussebayev S., Maksimova S., Ushanov V., Tsendin K., Nesterov S. Bismuth impurity influence on electronic properties of amorphous As₄₀Se₃₀S₃₀ films// Chalcogenide Letters. – 2013. – Vol. 10, No. 12. -P. 519 – 523.
- 81 Mousinho A.P., Mansano R.M., Verdonck P. High-density plasma chemical vapor deposition of amorphous carbon films //Diamond and related materials. –2004. –Vol. 13. – P. 311-315.
- 82 Grill A. Electrical and optical properties of diamond like carbon //Thin solid films. – 1999. –Vol. 355-356. – P. 189-193.
- 83 Enke K. Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) for optical, electrical and mechanical application //Material science forum. –1989. –Vol. 52-53. –P. 559-567.
- 84 Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. – Л.: ЛГУ, 1983. – 344 с.
- 85 Kolomiets B.T. Vitreous semiconductors I, II //Phys. Stat. Solidi. – 1964. – Vol. 7, № 2. – P. 359-372.
- 86 Cohen K.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys //Phys. Rev. Lett. – 1969. –Vol.22. – P. 1065-1068.
- 87 Street R.A., Mott N.F. States in the gap in glassy semiconductors //Phys.Rev.Lett. – 1975. –Vol. 35, № 22. – P. 1293-1297.
- 88 Mott N.F., Davis E.A., Street R.A. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors //Phil.Mag. – 1975. – Vol. 32, № 5. – P. 961-966.

89 Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductor //Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37, № 21. – P. 1504-1507.

90 Kolomiets B.T., Lyubin V.M. Photoelectric phenomena in amorphous chalcogenide semiconductors //Phys. Stat. Solidi. – 1973. – Vol. 17, № 1. – P.11-46.

91 Adler D., Henish H.D., Mott N.F. The mechanism of threshold switching in amorphous alloys //Rev. Mod. Phys. – 1978. – Vol. 50, № 2. – P. 209-220.

92 Davis E.A., Mott N.F. Conduction in non-crystalline systems. V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors //Phil. Mag. – 1970. – Vol. 22, № 17. – P. 903-922.

93 Fritzsche H., Hudgens S.I. Magnetic properties of amorphous semiconductors. //In: Electronic phenomena in non-crystalline semiconductors: Proc. VI Internat. Conf. on amorphous and liquid semiconductors – Leningrad, 1976. – P. 6-15.

94 Feinleib J., de Neufville J., Moss S.C., Ovshinsky S.R. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors //Appl. Phys. Lett. – 1971. – Vol. 18, № 6. – P.254-257.

95 Hamanaka H., Tanaka K., Iizima S. Reversible photostructural change in meltquenched As₂S₃ glass //Solid State Commun. –1977. – Vol. 23, № 1. – P. 63-65.

96 Kolomiets B.T., Lyubin V.M. Reversible photoinduced changes in properties of chalcogenide vitreous semiconductors //Mater. Rev. Bull. – 1978. – Vol. 13, № 12. – P. 1343-1350.

97 Averianov V.L. Kolomiets B.T., Lyubin V.M., Tagirdganov M.A. On changes in localized states energy spectrum of chalcogenide vitreous semiconductors at photostructural transformations. //In: Proc. 7th Internat. Conf. on amorph. and liquid semiconductors – Edinburgh, 1977. – P. 802-806.

98 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А. Вольт-амперная характеристика точечного контакта со стеклообразным полупроводником //Радиотехника и электроника. – 1963. – Т.8, №12. – С. 2097-2098.

99 Ovshinsky S.R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures //Phys. Rev. Lett. – 1968. –Vol. 21, № 20. – P. 1450-1453.

100 Ovshinsky S.R., Adler D. Local structure, Bonding and Electronic properties of Covalent amorphous semiconductors //Contemp. Phys. – 1978. – Vol. 19, № 2. – P.109-126.

101 Moustafa S.H., Koos M., Pocsik I. DC electrical properties of amorphous carbon with different bonding hybridization //J. Non-Cryst. Solids. –1998. –Vol. 227-230. – P. 1087-1091.

102 Minglong Zhang., Yiben Xia., Linjun Wang., Weili Zhang. The electrical properties of diamond like carbon film / D263 glass composite for the substrate of micro-strip gas chamber //Diamond and related materials. –2003. – Vol. 12. –P. 1544-1547.

103 Koos M., Moustafa S.H., Szilagyí E., Pocsik I. Non-Arrhenius temperature dependence of direct-current conductivity in amorphous carbon (a-C:H) above room temperature //Diamond and related materials. –1999. –Vol. 8. –P. 1919-1926.

- 104 Paillard V., Meaudre M., Melinon P., Dupuis V., Perez J.P., Vignoli S., Perez A., Meaudre R. DC conduction in diamond-like carbon films obtained by low-energy cluster beam deposition //J. Non-Cryst. Solids. –1995. –Vol.191. – P. 174-183.
- 105 Kolomiets B.T., Mamontova T.N., Babaev A.A. Radiative recombination in vitreous and single-crystal As_2S_3 and As_2Se_3 //J. Non-Cryst. Sol. – 1970. – Vol. 4. – P. 289-294.
- 106 Fisher R., Heim U., Stern F., Weiser K. Photoluminescence of Amorphous $2As_2Te_3 \cdot As_2Se_3$ Films //Phys. Rev. Lett. – 1971. –Vol. 26, № 19. – P. 1182-1185.
- 107 Street R.A., Searle T.M, Austin I.G., Sussman R.S. Temperature and field dependence of the optical absorption edge in amorphous As_2S_3 //J. Phys. C: Solid State Phys. – 1974. – Vol. 7, № 8. – P. 1582-1594.
- 108 Ioffe A.F., Regel A.R. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors. //In: Progr. in semiconductors. – London, 1960. – Vol.4, № 20. – P. 231-238.
- 109 Губанов А.И. Зонная теория одномерной модели жидкости //ЖЭТФ. – 1954. – Т. 26, вып. 2. – С. 139-149.
- 110 Губанов А.И. Флуктуационные локальные уровни в аморфных полупроводниках //ФТТ. – 1962. – Т. 4, вып. 10. – С. 2873-2879.
- 111 Anderson R.W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices //Phys. Rev. – 1958. – Vol. 109, № 5. – P. 1492-1505.
- 112 Mott N.F. Electrons in disordered structures //Adv. Phys. – 1967. – Vol. 16. – P. 49-144.
- 113 Mott N.F. Conduction in non-crystalline materials. 3. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence band //Phil. Mag. – 1969. – Vol. 19, № 160. – P. 835-852.
- 114 Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. – М.-Л.: Издат-во АН СССР, 1963. – 250 с.
- 115 Banyani L. Theory de conductibilite electrique des semiconducteurs. //In: Physique des semiconducteurs /ed. by Hulin M. – Paris: Dunod, 1964. – P. 417-455.
- 116 Hill R.M. Charge transport in band tails //Thin Solid Films. –1976. – Vol. 51. – P. 133-140.
- 117 Mott N.F. Amorphous semiconductors. //In: Phys. semiconduct.: Proc. 13th Internat. Conf. – Rome, 1976. – P. 3-11.
- 118 Marshall J.M., Owen A.E. Field-effect measurements in disordered $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ and As_2Te_3 //Phil. Mag. –1976. – Vol. 33, № 3. – P. 457-474.
- 119 Reehal H.S., Thomas C.B. A study of high-field transient conduction in amorphous films of $Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10}$ //J. Phys. – 1978. –Vol. D11, № 6. – P. 927-935.
- 120 Marshall J.M., Owen A.E. The mobility of photo-induced carriers in disordered As_2Te_3 and $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ //Phil. Mag. –1975. – Vol. 31, № 6. – P. 1341-1356.
- 121 Коломиец Б.Т. Современные тенденции в исследовании халькогенидных стеклообразных полупроводников //В кн.: Аморфные полупроводники–74: труды Междунар. конф. по аморфным полупров. – Рейнгардсбрунн, 1974. – С. 53-67.

122 Коломиец Б.Т., Назарова Т.Ф. О роли примеси в проводимости стеклообразного As_2SeTe_2 //ФТГ. – 1960. – Т. 2. – С. 174-176.

123 Сагатов М.А., Болтакс Б.И., Васильев Л.Н., Серегин П.П. Влияние перехода кристалл-стекло на состояние примесных атомов олова в селениде мышьяка //ФТГ. – 1974. – Т. 16, № 2. – С. 462-469.

124 Серегин П.П., Сивков В.П., Васильев Л.Н. Механизм влияния примесных атомов олова на электрические и оптические свойства стеклообразного селенида мышьяка //ФТП. – 1974. – Т. 8, вып. 8. – С. 2270-2272.

125 Серегин П.П., Сивков В.П., Насредин Ф.С., Васильев Л.Н., Картенко Л.Н., Бахтияров А.Ш. Механизм влияния примесных атомов золота на электрические и оптические свойства стеклообразных селенидов мышьяка //ФТП. – 1976. – Т. 10, № 7. – С. 1325-1329.

126 Насредин Ф.С., Серегин П.П., Васильев Л.И. Механизм влияния примеси платины на электрические свойства стеклообразного селенида мышьяка //Физика и химия стекла. – 1979. – Т. 5, № 3. – С. 324-328.

127 Болтакс Б.И., Джафаров Т.Д., Кудоярова В.Х., Насредин Ф.С., Серегин П.П. Исследование диффузии и зарядового состояния примесей I и VIII групп в стеклообразном сульфиде и селениде мышьяка. //В кн.: Аморфные полупроводники-78: труды Международн. конфер. по аморфным полупроводникам. – Пардубице, 1978. – С. 168-171.

128 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Рогачев Н.А. Влияние примесей на электрические и оптические свойства стеклообразного селенида мышьяка //ФТП. – 1974. – Т. 8, вып. 3. – С. 545-548.

129 Аверьянов В.Л., Коломиец Б.Т., Мазец Т.Ф., Павлов С.К. Влияние серебра на электрические и оптические свойства стеклообразного As_2S_3 //В кн.: Аморфные полупроводники-74: труды Междунар. конф. по аморфным полупроводн. – Рейнгардсбрунн, 1974. – С. 374-377.

130 Panwar O.S., Radhakrishna M., Srivastava K.K., Lakshminarayan K.N. Electrical properties of silver doped $As_{11}Ge_{15}Te_{75}$ glassy alloy //J. Non-Cryst. Sol. – 1979. – Vol. 33, № 3. – P. 411-416.

131 Shimakava K., Nitta S., Mori M. Influence of silver additive on electronic and ionic natures in amorphous As_2Se_3 //Phys. Rev. – 1978. – Vol. B18, № 8. – P. 4348-4354.

132 Sherrel P.L., Thompson I.E. Ac conductivity of Ag doped bulk glassy As_2Se_3 //J. Non-Cryst. Sol. – 1977. – Vol. 24, № 1. – P. 69-76.

133 Skordeva E., Andreichin R., Nikiforova M.N., Kolomiets B., Mazets T. On the influence of Ag, Cu, Sn, Ge on some properties of vitreous As_2S_3 . //In: Amorphous semiconductors-76: Proc. Internat. Conf. on amorphous semicond. Balatonfured. – Budapest, 1977. – P. 145-150.

134 Борисова З.У. Влияние электродиффузии серебра на вольт-амперные характеристики халькогенидных стекол //Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 1, № 1. – С. 33-36.

135 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Распопова Е.М., Рогачев Н.А., Таксами И.А., Шпунт В.Х. Особенности поведения примеси серебра, введенной методом диффузии в стеклообразный As_2Se_3 . //В кн.: Аморфные полупроводники-74: труды Междунар. конф. по аморфным полупроводн. – Рейнгардсбрунн, 1974. – С. 378-381.

136 Ганин В.М., Коломиец Б.Т., Любин В.М. Особенности фотопроводимости стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 , легированных методами фото- и термодиффузии // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – Т. 5, № 7. – С. 392-395.

137 Ovshinsky S.R. Chemical modification of amorphous chalcogenide. // In: Proc. 7th Internat. Conf. on amorph. and liquid semiconductors. – Edinburgh, 1977. – P. 519-523.

138 Stotzel H., Leimer F., Kuske J., Teubner W. Electrical properties of modified a-GeSe films. // In: Amorphous semiconductors-78: Proc. Internat. Conf. on amorphous semicond. – Pardubice, 1978. – P. 332-335.

139 Kottwitz A., Stotzel H., Stoica T., Veskan L. Determination of located states in modified a-GeSe by photoconduction investigation. // In: Amorphous semiconductors-78: Proc. Internat. Conf. on amorphous semicond. – Pardubice, 1978. – P.472-475.

140 Anderson P.W. Model for electronic structure of amorphous semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 1975. – Vol. 34, № 15. – P. 953-955.

141 Kastner M., Adler D., Fritzsche H. Valence – alternation model for localized gap states in non-crystalline semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 39, № 23. – P. 1611-1617.

142 Petkov K., Ewen P.J.S. Photoinduced changes in the linear and non-linear optical properties of chalcogenide glasses // J.Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol. 249, № 2-3. – P.150-159.

143 Fritzsche H. Photo-induced fluidity of chalcogenide glasses // Solid State Communication. – 1996. – Vol. 99, № 3. – P.153-155.

144 Bischof S.G., Storm U., Taylor P.C. Optically induced localized paramagnetic states in chalcogenide glasses // Phys. Rev. Lett. – 1975. – Vol. 34, № 22. – P. 1346-1350.

145 Hudgens S.J., Kastner M. Evidence for diffusion of elementary excitations from luminescence fatigue in a- As_2Se_3 , and a- As_2S_3 . // In: Proc. 7th Internat. Conf. on amorphous and liquid semicond. – Edinburgh, 1977. – P. 622-626.

146 Kastner M., Fritzsche H. Defect chemistry of lone-pair semiconductors // Phil.Mag. B. – 1978. – Vol. 37, № 2. – P. 199-215.

147 Fritzsche H., Kastner M. The effect of charge additivities on the carrier concentrations in the lone-pair semiconductors // Phil. Mag. B. – 1978. – Vol. 37, № 3. – P. 285-292.

148 Hauser J.J., Hutton R.S. Paramagnetic states and hopping conductivity in a chalcogenide glass // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37, № 13. – P. 868-871.

149 Mott N.F. Conduction in non-crystalline systems. VII. Nonohmic behaviour and switching // Phil.Mag. – 1971. – Vol.24, № 190. –P. 911-934.

150 Mott N.F., Street R.A. States in the gap in chalcogenide glasses // Phil.Mag. – 1977. – Vol. 36, №1. – P. 33-52.

151 Mott N.F. The increase in the conductivity of chalcogenide glasses by addition of certain impurities // Phil.Mag. – 1976. – Vol. 34. – P. 1101-1108.

152 Kastner M. Prediction of the influence of additives on the density of valence-alternation centres in lone-pair semiconductors // Phil.Mag. B. – 1978. – Vol. 37, № 1. – P. 127-133.

153 Попов Н.А. Новая модель дефектов в халькогенидных стеклообразных полупроводниках //Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 31, вып. 8. – С. 437-440.

154 Дембовский С.А., Четкина Е. А. Стеклообразование. – М.: Мир, 1990. – 278 с.

155 Andriesh A.M. Chalcogenide glasses in optoelectronics //ФТП. – 1998. – Т. 32, № 8. – С. 970-975.

156 Лебедев Э.А., Цендин К.Д. Фазовые переходы, происходящие в халькогенидных стеклообразных полупроводниках при воздействии на них импульсами электрического поля и лазерного излучения //ФТП. – 1998. – Т. 32, № 8. – С. 939-943.

157 Saitoh A., Gotoh T., Tanaka K. Chalcogenide-glass microlenses for optical fibers //J. Non-Cryst. Solids. – 2002. –Vol. 299-302. – P. 983-987.

158 Kolobov A.V., Oyanagi H., Tanaka K. An EXAFS-study of reversible photostructural changes in As_2Se_3 glass //ФТП. – 1997. – Т. 39, № 1. – С. 74-78.

159 Нестеров С.И. Оценка предельного разрешения халькогенидного фоторезиста //Сб. трудов VII Междунар. конф. по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам. – СПб., 2010. – С. 115-116.

160 Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. Новые стеклообразные полупроводники //Изв. АН СССР, сер. физ. – 1956. – Т. 20. – С. 1496-1499.

161 Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1963. – 494 с.

162 Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: ИЛ, 1962. – 558 с.

163 Бордовский Г.А., Савинова П.А. // Влияние сильного электрического поля на фотоэлектрические характеристики халькогенидного стеклообразного полупроводника $As_{40}Se_{30}S_{30}$ //ФТП. – 1990. – Т. 24, № 2. – С. 342-345.

164 Роуз А. Основы теории фотопроводимости. – М.: Мир, 1966. – 192 с.

165 Любин В. М. Халькогенидные стеклообразные полупроводники и их взаимодействие с излучением. – Л.: Наука, 1984. – 420 с.

166 Лебедев Э.А., Казакова Л.П. Дрейф носителей заряда в халькогенидных стеклах /под ред. К.Д. Цендина. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. – СПб.: Наука, 1996. – С. 141-191.

167 Архипов В.И., Руденко А.И. Аномальный перенос заряда в аморфных полупроводниках //ФТП. – 1979. – Т. 13, № 7. – С. 1352-1358.

168 Rudenko A.I., Arkhipov V.I. Drift and diffusion in materials with traps. I. Quasiequilibrium transport regime //Phil. Mag., B. – 1982. – Vol. 45, № 2. – P. 177-187.

169 Marshall J.M. Carrier diffusion in amorphous semiconductors //Reports. Progr. Phys. – 1983. – Vol. 46, № 10. – P. 1235-1242.

170 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А. Переходной ток, ограниченный пространственным зарядом и подвижность в стеклообразном селениде мышьяка //ФТП. – 1973. – Т. 7, № 1. – С. 189-190.

171 Вишикас Ю.К., Мячкус П.В., Смигла А.А., Юшка Г.Б. Исследование микропараметров полупроводников с использованием ТОПЗ и кинетики ТДМЗ //В кн.: Проблемы диэлектрической электроники. – Ташкент: ФАН, 1974. – С. 23-40.

- 172 Pfister G., Scher H. Time dependent electrical transport in disordered solids As_2Se_3 //Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 15, № 4. – P. 2062-2083.
- 173 Pfister G., Scher H. Dispersive (non – Gaussian) transport in disordered solids //Adv. Phys. – 1978. –Vol. 6. – P. 747-798.
- 174 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Казакова Л.П. Особенности переноса носителей заряда в стеклообразном As_2Se_3 //ФТП. – 1978. – Т. 12, № 9. – С. 1771-1776.
- 175 Лебедев Э.А., Карпова Л.Н. Перенос носителей заряда в гетероструктурах $As_xSe_{1-x} - Se$ //ФТП. – 1981. – Т. 15, № 12. – С. 2421-2423.
- 176 Лебедев Э.А., Карпова Л.Н. Способ определения времени пролета носителей заряда в высокоомном полупроводниковом материале //Открытие и изобретения. – 1984. – № 8. – С. 220.
- 177 Архипов В.И., Казакова Л.П., Руденко А.И. Пространственное распределение плотности носителей заряда при дрейфе в стеклообразном As_2Se_3 //ФТП. – 1988. – Т. 22, № 4. – С. 723-727.
- 178 Sharp A.C., Marshall J.M. Temperature – dependent dispersive transport in As_2Se_3 //J. Phys. C.: Solid State. Phys. – 1981. – Vol. 14. – P. L761-765.
- 179 Попов А.И., Васильева И.Д. Уровни структурной модификации ХСП //ФТТ. – 1990. – Т. 32, № 9. – С. 2616-2622.
- 180 Байдаков Л.А., Блинов Л.Н. Твердое тело: аморфное состояние вещества. – Л.: ЛПИ, 1984. – 64 с.; Бальмаков М.Д. Влияние структурных изменений на свойства неупорядоченных систем //В кн.: Вопросы физики полупроводников. – Калининград: КГУ, 1975. – № 1. – С. 19-24.
- 181 Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок //УФН. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1084-1116.
- 182 Фальконе Д. Теория распыления //УФН. – 1992. – Т. 163, № 1. – С. 71-117.
- 183 Томпсон М.У. Распределение распыленных атомов по скоростям //УФН. – 1988. – Т. 156, № 3. – С. 513-543.
- 184 Сарсембинов Ш.Ш., Зайкина Р.Ф., Максимова С.Я., Приходько О.Ю. Технология получения полупроводниковых материалов и тонкопленочных структур //Новости науки Казахстана. – 1995. – № 3. – С. 43-46.
- 185 Протопопов О. Методы электронной спектроскопии. – М.: Мир, 1978. – 124 с.
- 186 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Аверьянов В.Л., Ждан Г.Т., Максимов В.К., Чокин К.Ш. Изучение состава и структуры модифицированных пленок ХСП. //In: Abstract Internal. Conf. On Non-Cryst. Semiconductors. -Hungary, 1986. – P. 13.12.
- 187 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я. Физические основы модификации электронных свойств некристаллических полупроводников. – Алматы: Қазақ университеті (ISDN 9965-12928-2), 2005. – 341 с.
- 188 Порай-Кошиц. Основы структурного анализа химических соединений. – М.: ВШ, 1989. – 192 с.
- 189 Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: ВШ, 1980. – 328 с.
- 190 Татарина Л.М. Структура твердых аморфных и жидких веществ. – М.: Наука, 1983. – 150 с.

- 191 Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Наука, 1961. – 863 с.
- 192 Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. – М.: ГИТ-ТЛ, 1952. – 588 с.
- 193 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я. О некоторых новых возможностях модификации электронных свойств ХСП //Тезисы докл. Всеросс. симп. по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам. – СПб., 1998. – С. 105.
- 194 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya. Short-range order and electronic properties of As-Se amorphous films //In Abstract 18th Intern. Conf. on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS-18). – Snowbird, Utah, USA, 1999. – P.TuP49.
- 195 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я., Буранбаев М.Ж. Особенности структуры аморфных пленок As-Se, полученных разными методами //Тезисы докл. II-й Межд. конф. по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам. – СПб., 2000. – С. 118.
- 196 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya. Comparison of atomic structure and electronic properties of amorphous As-Se films //Semicond. Sci. & Technol. – London, 2001. – Vol.16. – P. 872-876.
- 197 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я. Ближний и средний порядок атомной структуры аморфных пленок селенида мышьяка, полученных разными методами //Доклады НАН РК. – 2004. – № 2. – С. 100-103.
- 198 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я., Ушанов В.Ж. Атомная структура и электронные свойства аморфных пленок селенида и сульфида мышьяка, полученных разными методами //Сб. трудов IV Междунар. конф. по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам. – СПб., 2004. – С. 209-210.
- 199 Приходько О.Ю. Особенности атомной структуры аморфных пленок селенида мышьяка, полученных разными методами. //Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2007. – № 2(24). – С. 122-127.
- 200 Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A. P., Maksimova S. Ya., Ushanov V.Z. Atomic structure and short- and medium-range order parameters in amorphous chalcogenide films prepared by different methods // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – Vol. 353. – P. 2057-2061.
- 201 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я., Исакаев Р.М., Ушанов В.Ж. Особенности атомной структуры аморфных пленок As_2S_3 , полученных разными методами //Сб. трудов V Междунар. конф. по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам, AMS-5. – СПб., 2006. – С. 141-142.
- 202 Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я. Особенности структуры пленок низкокоординированных некристаллических полупроводниковых конденсированных сред //Материалы 6-й Междунар. конф. по современным достижениям физики и фундаментальному физическому образованию. - Алматы, 2009. – С. 95-96.
- 203 Полтавцев Ю.Г. Рентгенографические исследования сплавов мышьяк-сера //ЖФХ. – 1975. – Т. XLIX, № 6. – С. 1425-1429.

204 Приходько О.Ю. Влияние отжига на эволюцию атомной структуры и оптических свойств аморфных пленок As_3Se_2 . //Журнал ПЭОС. – 2007. – Т. 1, вып. 9. – С. 42-47.

205 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рязузов А.П., Максимова С.Я., Цой Е.С. Влияние отжига на структуру и оптические свойства аморфных пленок As-Se, полученных разными методами // Тезисы докл II Междунар. конф. по аморфным и микрокристаллическим полупроводникам. – СПб., 2000. – С. 128.

206 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рязузов А.П., Максимова С.Я., Буранбаев М.Ж. Изменения атомной структуры аморфных полупроводниковых пленок при электромагнитном облучении // Тезисы докл. 3-й Междунар. конф. по ядерной и радиационной физике (ICNRP-01). – Алматы, 2001. – С. 256.

207 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рязузов А.П., Максимова С.Я., Буранбаев М.Ж. Влияние отжига на ближний и средний порядки атомной структуры и оптические свойства аморфных пленок As_2S_3 //Вестник национальной инженерной академии РК. – 2004. – №1. – С. 132-135.

208 Lucovsky G., Martin R.M. A molecular model for the vibrational modes in chalcogenide glasses //J. Non-Cryst. Solids. – 1971. –Vol. 8-10. – P. 185-190.

209 Lucovsky G., White R. M. Effects of Resonance Bonding on the Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors //Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 8, № 2/15. – P. 660-667.

210 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Ushanov V. Zh. Differences in local structure of between amorphous As-Se films prepared by different methods //Semiconductor Science and Technology. – London, 2002. – Vol. 17, – P. 1072-1074.

211 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Ushanov V.Zh., Iskakov R.M. On local atomic structure of amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films //Труды 5-й Междунар. конф. по ядерной и радиационной физике ICNRP-2005.- Алматы, 2005. – С. 250-251.

212 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Ushanov V. Zh. Local structure and electronic properties of amorphous As_2S_3 films prepared by different methods //Semiconductor Science and Technology.- London, 2004. – Vol. 19. – P. 787-791.

213 Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A. P., Maksimova S. Ya., Iskakov R.M., Ushanov V.Z. Atomic structure in amorphous As_2S_3 films prepared by different methods. //Proc/ the 5th Inter. Conf. on New Research Trends in Material Science, ARM-5, Sibiu. – Romania, 2007.

214 Приходько О.Ю. Электронные свойства и атомная структура аморфных пленок As_3Se_2 . //Вестник КазНУ, серия физическая. – 2007. – № 2(24). – С. 115-121.

215 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рязузов А.П., Максимова С.Я. К вопросу о наногетероморфной структуре аморфных пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников //Труды 9-й Междунар. конф. по физике твердого. тела, ФТТ-9. – Караганда, 2006. – С. 47

216 Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A. P., Maksimova S. Ya., Iskakov R.M., Ushanov V.Z. On nanoheteromorphous structure in amorphous chalcogenide films. // Proc. 3rd Inter. Conf. on Amorphous and

Nanostructured Chalcogenides. Fundamentals and Application, ANC – 3, Brasov. – Romania, 2007. – P. 147-149.

217 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рязузов А.П., Максимова С.Я. Структура и электронные свойства аморфных пленок мышьякосодержащих ХСП, полученных разными методами //Сб. трудов VI Междунар. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», AMS-6. – СПб., 2008. – С. 194-195.

218 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Iskakov R.M., Ushanov V.Zh., Daineko E.A. On nanoheteromorphous structure in amorphous As_2S_3 films prepared by different methods. //Phys. Status Solidi. – 2010. – Vol. 7, № 3-4. – P. 897-900.

219 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю. К проблеме управления электронными свойствами некристаллических полупроводников //Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2004. – №2(17). – С. 5-24.

220 Prikhodko O.Yu., Kudaikulova S.K., Adadie M.J.M. Electrical and optical properties of polyimide surface films modified by metals //Eurasian Chem.-Tech. J. – 2004. – Vol. 6, № 1. – P. 31-35.

221 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я., Мальтебасов М.Ж. Электронные свойства пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников системы As-Se, полученных ВЧ-распылением. //Тезисы докл. Всесоюз. конф. по материал. халькогенидных полупроводников. – Черновцы, 1991. – Ч 1. – С. 216.

222 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рязузов А.П., Максимова С.Я. Электронные свойства аморфных полупроводниковых пленок, полученных методом ионно-плазменного распыления //Труды 3-й Междунар. конф. по ядерной и радиационной физике (ICNRP-01). – Алматы, 2001. – Т. 2. – С. 610-616.

223 Fisher F.D., Marshall J.M., Owen A.S. Transport properties and electronic structure of glasses in the arsenic- selenium system //Phil. Mag. – 1976. –Vol. 33, № 2. – P. 261-275.

224 Шунин Ю.Н., Шварц К.К. Влияние состава на электронную структуру аморфного As_xSe_{1-x} //ФТП. – 1989. – Т. 23, № 6. – С. 1046-1053.

225 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya. Correlation between medium-range order in atomic structure and optical properties of amorphous As-Se films //Semiconductor Science and Technology. – London, 2001. – Vol. 16. – P. L44-L46.

226 Сарсембинов Ш.Ш. Приходько О.Ю., Рязузов А.П. Максимова С.Я. Буранбаев М.Ж. Фотоиндуцированные изменения атомной структуры и оптических свойств аморфных полупроводниковых пленок системы As-Se //Тезисы. докл. 2-ой Междунар. науч. конф. по современным достижениям физики и фундаментальному физическому образованию. – Алматы, 2001. – С. 5.

227 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A. P., Maksimova S. Ya. Effect of thermal and light irradiation on optical properties and short- and medium-range order in atomic structure of amorphous chalcogenide films prepared by different methods. //Вестник КазНУ. Серия физическая. -2008. – №2(26). – С. 143-148.

228 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Максимова С.Я., Аверьянов В.Л. Биполярная фотопроводимость в аморфных пленках As_2Se_3 //ФТП. – 1991. – Т. 25, № 3. – С. 564-566.

229 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Maltekbassov M.J., Maksimova S.Ya., Ryagusov A.P., Soh Deawha. Peculiarities of nonequilibrium processes in amorphous films of chalcogenide vitreous semiconductors of the As-Se system //Proc. Intern. Conf. on Advanced Sciences and Technologies (ICAST-98). – Korea, 1998. – P. 133-137.

230 Приходько О.Ю. Электронные процессы в аморфных пленках $As_4Se_3S_3$, полученных разными методами. //Известия НАН РК. – 2007. – № 6. – С. 30-34.

231 Nemanich R.J., Connell I.A., Hayes T.M., Street R.A. Thermally induced effects in evaporated chalcogenide films //Phys. Rev. –1978. –Vol. 18, № 12. – P. 6900-6914.

232 Аверьянов В.Л. Исследование фотоэлектрических явлений и энергетического спектра локальных состояний халькогенидных стеклообразных полупроводников: автореф. ... канд.физ.-мат.наук: 01.04.07. – Л.: ФТИ АН СССР, 1975. – 14 с.

233 Буздуган А.И., Ватман И.И., Долгмер В.Т., Индричан К.М., Попеску А.А. Масс-спектрометрический анализ стеклообразного As_2Se_3 //Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников: мат. конф.: Некристаллические полупроводники – 89. – 1989. – С. 175 –177.

234 Архипов В.И., Руденко А.И. Переходные инжекционные токи в полупроводниках //ФТП. – 1977. – Т. 2, вып. 7. – С. 1380-1383.

235 Krempasky J., Barancok D. The correlations between optical, electronical properties and thermoelectric activation energies in non-crystalline semiconductors //Электронные явления в некристаллических полупроводниках.: Труды VI Межд. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. – Л., 1976. – С. 185-188.

236 Балагуров Л.А., Омеляновский Э.М., Осташко С.А., Стариков М.Н., Стыс Л.Е. Особенности стационарной фотопроводимости аморфного гидrogenизированного кремния. //ФТП. – 1988. – Т. 22, вып. 1. – С. 168-171.

237 Коломиец Б.Т., Любин В.М., Тагирджанов М.А., Зентан Д. Сравнительное исследование стационарных и кинетических характеристик фотопроводимости пленок As_2Se_3 и α -Si:H //В кн.: Аморфные полупроводники-84: труды Межд. конф. по аморфным полупроводникам. – Габрово, 1984. – Т. 2. – С. 191-193.

238 Барановский С.Д., Бордовский Г.А., Казакова Л.П., Лебедев Э.А., Любин В.М., Савинова Н.А. Биполярная фотопроводимость в халькогенидных стеклообразных полупроводниках системы Ge-Pb-S //ФТП. –1984. – Т. 18, вып. 6. – С. 1016-1020.

239 Scher H., Montroll E. W. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids //Phys. Rev. – 1975. – Vol. 12, № 6. – P. 2455-2477.

240 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Джакелов С.А., Максимов В.К., Ждан Г.Т. Дрейфовая подвижность носителей заряда в аморфных пленках As_2Se_3 , полученных высокочастотным распы-

лением //Тезисы док. II Республ. конф.: Физика тв. тела и новые обл. ее применения. – Караганда, 1990. – С. 118.

241 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Джакелов С.А., Максимова С.Я., Аверьянов В.Л. Биполярный перенос носителей заряда в аморфных пленках As_2Se_3 , полученных методом ВЧ-распыления //Письма в ЖТФ. – 1990. – Т. 16, вып. 12. – С. 49-53.

242 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я., Рягузов А.П. Электронные свойства системы металл-аморфная пленка-металл //Материалы Междунар. конф.: Современные достижения физики и физическое образование. Вестник КазГУ, Серия физическая. – Алматы, 1999. – №6. – С. 31.

243 Лебедев Э.А., Рогачев Н.А. Проводимость халькогенидных стеклообразных полупроводников в высоких электрических полях //ФТП. – 1981. – Т. 15, № 8. – С. 1511-1517.

244 Orenstein J., Kastner M.A., Vaninov V. Transient photoconductivity and photo-induced optical absorption in amorphous semiconductors //Phil. Mag. -1982. -Vol. 46, № 1. – P.23 – 62.

245 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Максимова С.Я. Особенности переходных фототоков электронов и дырок в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников //Тезисы докл. Всесоюз. науч.-тех. семин.: Структурные превращения и релаксация явления в некристал. тв. телах. – Львов-Дрогобыч, 1990. – С. 271.

246 Архипов В.И., никитенко В.Р. Дисперсионный транспорт в материалах с немонотонным энергетическим распределением локализованных состояний //ФТП. – 1989. – Т. 23, вып. 6. – С. 978-984.

247 Шутов С.Д., Иову М.А., Иову М.С. Дрейфовая подвижность в аморфных пленках As_2S_3 //ФТП. – 1979. – Т. 13. – С. 956-960.

248 Приходько О.Ю. Особенности энергетического спектра электронов аморфных пленок системы As-Se, полученных ионно-плазменным распылением //Вестник КазНУ, серия физическая. – 2003. – № 2 (15). – С. 68-74.

249 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я. Атомная структура и электронные свойства аморфных пленок ХСП системы As-Se //Сб. трудов III Междунар. конф.: Аморфные и микрокристаллические полупроводники. – СПб., 2002. – С. 170-171.

250 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П., Максимова С.Я. Электронные процессы в аморфных полупроводниковых пленках с разной структурной модификацией //Материалы VII Междунар. конф.: Физика твердого тела. – Усть-Каменогорск, 2002. – С. 26-28.

251 Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Ushanov V. Zh. Inter-relationships between atomic structure and electronic properties of amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films //Abstract the 9th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM9), Corning. – New York, 2004. – P. 133.

252 Averyanov V.L., Kolobov A.V., Kolomiets B.T. and Lyubin V.M. Thermal and optical bleaching in darkened films of chalcogenide vitreous semiconductors //Phys. Stat. Sol. (a). – 1980. – Vol. 57. – P. 81-88.

253 Любин В. М. Халькогенидные стеклообразные полупроводники и их взаимодействие с излучением. – Л.: Наука, 1984. – 420 с.

254 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Джакелов С.А., Максимова С.Я., Калачев Л.П. Фотостимулированные реверсивные изменения дрейфовой подвижности электронов и дырок в аморфных пленках As-Se //Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по радиацион. физике и химии неорганических материалов. – Рига, 1989. – Ч. 2. – С. 446.

255 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Рягузов А.П., Максимова С.Я., Зайцева С.А. Влияние облучения на электронные свойства полупроводников с неупорядоченной структурой //Труды 2-ой Междунар. конф.: Ядерная и радиационная физика (ICNRP-99). – Алматы, 1999. – Т. 2. – С. 163-168.

256 Бордовский Г.А., Савинова Н.А. Влияние сильного электрического поля на фотоэлектрические характеристики халькогенидного стеклообразного полупроводника $As_{40}Se_{30}S_{30}$ //ФТП. -1990. -Т. 24, вып. 2. – С. 342-345.

257 Rudenko A. I., Arkhipov V.I. Drift diffusion in materials with traps II. Non-equilibrium transport regime. III. Analysis of transient current and transit time characteristics //Phil. Mag. -1982. –Vol. 45, № 62. – P. 189–226.

258 Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М., Иову М.С., Шутов С.Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. -Кишинев: Штиинца, 1983. – 175 с.

259 Лантрагова С.С., Любин В.М. Пленки системы As-Se, приготовленные различными способами и их использование в фотографии. //Тезисы докл. V Всес. конф.: Бессеребрянные и необычные фотографические процессы. – Суздаль, 1985. – Т.3. – С. 43-45.

260 Ciurea M.D., Botila T. Valence alternation pairs in a- As_3Se_2 thin films //In.: Proc. Int. Conf.: Amorphous semiconductors – 82. – Bucharest, 1982. – Vol. 3. – P. 180-182.

261 Flascck R., Izu M., Sapru K., Anderson T., Ovshinsky S.R., Fritzsche H. Optical and electronic properties of modified amorphous materials //In: Proc. 7th Internat. Conf. on amorph. and liquid semiconductors. – Edinburgh, 1977. – P. 524-528.

262 Stotzel H., Teubner W. On the modification of amorphous chalcogenides. – //In: Structure, physico-chemical properties and application of non-crystalline semiconductors.: Proc. Internat. Conf.: Amorphous semiconductors-80. – Kishinev, 1980. – P. 143-149.

263 Аверьянов В.Л., Коломиец Б.Т., Любин В.М., Приходько О.Ю., Насрединов Ф.С., Серегин П.П. Легирование модельных халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) различными металлами. //Труды Всесоюз. конф. по физике полупроводников. – Баку, 1982. – Т. 2. – С.17-18.

264 Hanak J.J., Lehmann H.W., Weher R.K. Calculation of deposition profiles and compositional analysis of cosputtered films. //J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43, № 4. -P. 1666-1673.

265 Prikhodko O.Yu. Structure and composition studies of modified ChGS films //Вестник КазНУ, серия физическая. – 2001. – № 2(11). – С. 37-40.

266 Приходько О. Ю. О механизме примесной проводимости аморфных пленок As_2Se_3 , модифицированных Ni, в области низких температур //Вестник КазНУ, серия физическая. – 2002. – № 1(12). – С. 45-48.

267 Аверьянов В.Л., Насредин Ф.С., Нистирюк П.В., Приходько О.Ю., Серегин П.П. Модифицирование стеклообразного селенида мышьяка оловом //Физика и химия стекла. – 1982. – Т. 8, № 5. – С. 541-545.

268 Аверьянов В.Л., Листошин Б.В., Приходько О.Ю. Электрические свойства аморфных пленок $As_2Se_3+Bi_x$ p- и n-типа. //In: Proc. Internat. Conf.: Amorphous semiconductors-82. – Bucharest, Romania. – 1982. – Vol.3. – P. 56-58.

269 Аверьянов В.Л., Любин В.М., Насредин Ф.С., Приходько О.Ю., Серегин П.П. Исследование стеклообразного селенида мышьяка, модифицированного железом и оловом, методами электропроводности и мессбауэровской спектроскопии. //In: Proc. Internat. Conf.: Amorphous semiconductors-82. – Bucharest, Romania, 1982. – Vol. 3. – P. 160-163.

270 Kolomiets B.T., Averyanov V.L., Lyubin V.M., Prikhodko O.Yu. Modification of vitreous As_2Se_3 //Solar Energy Materials (USA). – 1982. – Vol. 8. – P. 1-8.

271 Аверьянов В.Л., Любин В.М., Насредин Ф.С., Нистирюк П.В., Приходько О.Ю., Серегин П.П. Механизм примесной проводимости стеклообразного селенида мышьяка, модифицированного железом //ФТП. – 1983. – Т. 17, вып. 2. – С. 353-355.

272 Averyanov V.L., Gelmont B.L., Kolomiets B.T., Lyubin V.M., Prikhodko O.Yu., Tsendin K.D. Mechanism of extrinsic conductivity in modified vitreous semiconductors //J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 64 – P. 279-282.

273 Приходько О.Ю., Сарсембинов Ш.Ш., Максимова С.Я, Рягузов А.П. Модифицирование электронных свойств аморфных пленок селенида мышьяка редкоземельными элементами. //Сб. трудов Междунар. Симпозиума: Фото- и электролюминесценция редкоземельных элементов в полупроводниках и диэлектриках. – СПб., 2001. – С. 36.

274 Приходько О.Ю., Сарсембинов Ш.Ш., Рягузов А.П. Максимова С.Я. Закономерности примесного модифицирования электронных свойств пленок полупроводников с неупорядоченной структурой. //Труды 3-й Междунар. конф.: Ядерная и радиационная физика (ICNRP-01). – Алматы, 2001. – Т. 2. – С. 179-186.

275 Приходько О.Ю. Электронные свойства аморфных пленок As_2S_3 , модифицированных Ni //Вестник КазНУ, серия физическая. – 2001. – № 2(11). – С. 41-45.

276 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рягузов А.П. Максимова С.Я. Особенности модификации электронных свойств полупроводников с некристаллической структурой методами ионно-плазменного сораспыления и ионной имплантации. //Труды 2-ой Международной конференции: Ядерная и радиационная физика (ICNRP-99). – Алматы, 1999. – Т. 2. – С. 157-162.

277 Tohge N., Minami T., Tanaka M. Electrical transport in n-type semiconducting $Ge_{20}Bi_xSe_{70-x}Te_{10}$ glasses //J. Non-Cryst. Solids. – 1980. – Vol. 37, № 1. – P. 23-30.

278 Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.

279 Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. – М.: Наука, 1964. – 320 с.

280 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Полещук С.В., Быковский Ю.А., Дудолов А.Г., Шейкин В.В. Электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок As_2Se_3 , модифицированных Bi лазерным соиспарением //Тр. Междунар. конф.: Аморфные полупроводники-84. – Болгария, 1984. – Т. 2. – С. 164-166.

281 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Калачев Л.П., Максимов В.К., Кудышев А. Модификация электронных свойств стеклообразного селенида мышьяка после имплантации ионов висмута //Тезисы докл. I Республ. конф.: Физика твердого тела и новые области ее применения. – Караганда, 1986. – С. 210.

282 Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O.Yu., Kalachev L.P., Maksimova S.Ya., Averyanov V.L. Different methods of amorphous As-Se-Bi films preparation and their influence on electronic properties //In: Proc. 8 Intern. Conf. of ternary and multinary compounds, (ICTMC-8). – Kishinev, 1990. – P. 170-173.

283 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я., Рягузов А.П. Электронные свойства аморфных пленок ХСП состава $As_2Se_3Bi_x$, легированных висмутом разными методами //Вестник КазГУ, серия физическая. – 1993. – С. 32-36.

284 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я., Джакелов С.А., Мальтекбасов М.Ж., Аверьянов В.Л. Свойства гетероперехода между кристаллическим полупроводником и модифицированным ХСП. //Материалы Междунар. конф.: Некристаллические полупроводники-89. – Ужгород, 1989. – Т. 1. – С. 246-248.

285 Приходько О.Ю. О зонной диаграмме гетероперехода кристаллический кремний – селенид мышьяка, модифицированный висмутом //Вестник КазНУ, серия физическая. – 2002. – № 1(12). – С. 45-48.

286 Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. – М.: Мир, 1973. – 416 с.

287 Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. – М.: Мир, 1984. – 352 с.

288 Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O.Yu., Averyanov V.L., Maksimova S.Ya., Dzakelev S.A. Electrical and photoelectrical properties of crystalline semiconductors-ChVS heterojunction controlled by ChVS modification // J. Non-Crystalline Solids. – 1987. – Vol. 97-98. – P. 987-990.

289 А.С. 1514193. СССР. Фотодиод и способ его изготовления / В.Л. Аверьянов, В.М. Любин, О.Ю. Приходько, Ш.Ш. Сарсембинов; опубл. 1989.

290 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Максимов В.К., Ждан Г.Т. Влияние примеси Н, О, N на электронные свойства аморфных пленок As_2Se_3 //Тезисы докл. II Республ. конф.: Физика твердого тела и новые области ее применения. – Караганда, 1990. – С. 119.

291 Коломиец Б.Т. Примеси и свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников. //В кн.: Электронные явления в некристаллических полупроводниках.: труды VI Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. – Л., 1976. – С. 23-34.

292 Ovshinsky S.R., Adler D. Local structure, bonding and electronic properties of covalent amorphous semiconductors //Contemp. Phys. – 1978. – Vol. 19, № 2. – P. 109-126.

293 Картмелл Э., Фоулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

294 Алексеева О.К., Буденный С. Ю., Михайлов В.И., Шантарович В.П. Изучение влияния примесей и кристаллизации на дефекты структуры халькогенидных полупроводников методом аннигиляции позитронов // В кн.: Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников. : труды Междунар. конф.: Аморфные полупроводники-80. –Кишинев, 1980. – С. 201-204.

295 Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: ЛГУ, 1972. – 247 с.

296 Аверьянов В.Л., Звонарева Т.К., Цендин К.Д., Приходько О.Ю., Сарсембинов Ш.Ш., Калачев Л.П. Электрические и оптические свойства a-Si:H, легированного Cu, методом магнетронного распыления. //Тезисы. докл. Всесоюз. семина.: Аморфные гидрогенизированные полупроводники и их применение. – Л., 1991. – С. 48.

297 Fritzsche H., Kastner M. The effect of charged additives on the carrier concentrations in lone-pair semiconductors //Phil. Mag. B. – 1978. – Vol. 37, №3. – P. 285-292.

298 Barclay R.P., Marshal J.M., Main C. The electronic and optical properties of nickel doped arsenic triselenide //J. Non-Cryst. Solids. – 1985. - Vol. 77-78. – P. 1269-1272.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения и сокращения	3
Введение	4
Глава 1. Современное состояние проблемы управления электронными свойствами некристаллических полупроводников	6
1.1. Основные методы получения некристаллических полупроводников	6
1.2. Современные представления о структуре некристаллических полупроводников	7
1.2.1. Ближний и средний порядок атомной структуры в некристаллических полупроводниках	7
1.2.2. Структура ХСП по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии	12
1.3. Особенности электронных свойств некристаллических полупроводников	15
1.4. Энергетический спектр электронов и влияние примесей на свойства некристаллических полупроводников	17
1.5. Современные представления о структурных дефектах в халькогенидных стеклообразных полупроводниках	22
1.6. Электрические и оптические свойства некристаллических полупроводников	25
1.7. Фотоэлектрические свойства некристаллических полупроводников	32
1.8. Перенос неравновесных носителей заряда в некристаллических полупроводниках	36
1.9. О проблеме управления электронными свойствами халькогенидных стеклообразных полупроводников	42
Глава 2. Атомная и локальная структура структурно-модифицированных аморфных пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников	45
2.1. Технология получения и состав пленок ХСП	45
2.2. Методика определения параметров ближнего и среднего порядков атомной структуры ХСП	51
2.3. Параметры ближнего и среднего порядков атомной структуры ХСП	58

2.4.	Влияние внешних воздействий на атомную структуру пленок ХСП	67
2.5.	Изучение локальной структуры ХСП методом спектроскопии комбинационного рассеяния света	77
2.6.	Исследование локальной структуры ХСП составов As_2Se_3 и As_2S_3 методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов	88
2.7.	Особенности структуры аморфных пленок ХСП, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления.....	92

Глава 3. Электронные процессы в структурно-модифицированных аморфных пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников.....

3.1.	Электрические и оптические свойства аморфных пленок ХСП системы As-Se и состава As_2S_3	96
3.2.	Влияние внешних воздействий на оптические свойства структурно-модифицированных пленок ХСП.....	103
3.3.	Фотоэлектрические свойства структурно-модифицированных аморфных пленок ХСП.....	105
3.4.	Особенности электронных свойств структурно-модифицированных пленок ХСП	111
3.5.	Исследование дрейфовой подвижности носителей заряда в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП системы As-Se и состава As_2S_3	116
3.5.1.	Дрейфовая подвижность носителей заряда в структурно-модифицированных пленках As_2Se_3	121
3.5.2.	Дрейфовая подвижность носителей заряда в аморфных пленках ХСП системы As-Se.....	133
3.5.3.	Дрейфовая подвижность носителей заряда в аморфных пленках As_2S_3 , полученных ВЧ и ТИ методами	138
3.5.4.	Влияние фотоструктурных превращений на дрейфовую подвижность носителей заряда в ВЧ-пленках ХСП.....	140
3.6.	Спектр электронных состояний в структурно-модифицированных аморфных пленках ХСП	143

Глава 4. Электронные процессы в примесно-модифицированных аморфных пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников.....

4.1.	Структура и состав пленок As_2Se_3 , модифицированных Ni ..	155
4.2.	Электрические свойства примесно-модифицированных аморфных пленок ХСП.....	160

4.3.	Оптические свойства примесно-модифицированных аморфных пленок ХСП.....	175
4.4.	Состояние примесных атомов Fe и Sn в пленках $As_2Se_3<Fe>$ и $As_2Se_3<Sn>$	180
4.5.	Электронные свойства аморфных пленок $As_2Se_3<Bi>$, легированных разными методами.....	184
4.6.	Спектр локализованных электронных состояний в аморфных пленках $n-As_2Se_3<Bi>$	188
4.7.	Неравновесные и фотоиндуцированные процессы в примесно-модифицированных аморфных пленках ХСП.....	195
4.8.	Особенности спектра электронных состояний в примесно-модифицированных аморфных пленках ХСП.....	207
Литература.....		217

Научное издание

Сарсембинов Шамиш Шарипович

*Приходько Олег Юрьевич
Мальтекбасов Марат Жабыкбаевич
Рягузов Александр Павлович
Макимова Суюмбика Якубовна*

**СТРУКТУРНАЯ И ПРИМЕСНАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Выпускающий редактор *Г.С. Бекбердиева*
Компьютерная верстка *Г.К. Шаккозовой*
Дизайн обложки: *А. Калиева*

ИБ №8977

Подписано в печать 29.12.2015. Формат 60x84/16.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Объем 15,0 п.л.
Тираж 50 экз. Заказ № 3917. Цена договорная.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета имени аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».