

УДК 535.36, 539.26

О. Ю. ПРИХОДЬКО

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ $As_4Se_3S_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Обобщаются результаты исследований электрических и оптических свойств, процессов переноса носителей заряда и фотопроводимости в аморфных пленках  $As_4Se_3S_3$ , полученных методами термического испарения в вакууме и ионно-плазменного высокочастотного распыления. Установлено, что пленки, приготовленные разными методами, отличаются электронными параметрами и имеют существенные различия в неравновесных процессах. Показана возможность эффективного управления электронными свойствами пленок путем их структурной модификации.

**Введение.** Проблема управления электронными процессами в аморфных пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) является одной из актуальных проблем в физике неупорядоченных структур [1-3]. Одним из перспективных направлений ее решения является структурная модификация материала: изменение атомной структуры материала при сохранении химического состава [4], - которую можно осуществить путем изменения условий испарения и конденсации атомов на подложку при получении пленок. Однако использование этого подхода в рамках метода термического испарения в вакууме не приводит к существенному изменению электронных свойств пленок. Большими перспективами в этом направлении обладает метод ионно-плазменного распыления, позволяющий получать пленки мышьякосодержащих ХСП с существенно отличными от термоосажденных пленок электронными параметрами и неравновесными процессами [5-8]. В частности, в [5-8] при сравнительном исследовании электронных процессов в аморфных пленках ХСП системы As-Se и состава  $As_2S_3$ , полученных методами термического испарения в вакууме (ТИ-пленки) и ионно-плазменного высокочастотного распыления (ВЧ-пленки), были обнаружены различия в таких электронных параметрах пленок как проводимость, энергия активации проводимости и оптическая ширина запрещенной зоны, а также существенные отличия в процессах переноса носителей заряда и фотопроводимости. Так, например, у ТИ-пленок стехиометрического состава  $As_2Se_3$  имеет место монополярный дырочный перенос носителей заряда и монополярная дырочная фотопроводимость [1-3] (из-за значительного превышения подвижности дырок над подвижностью электронов). Однако, для пленок этого состава, полученных методом ионно-плаз-

менного высокочастотного распыления, в противоположность ТИ-пленкам, установлены биполярный перенос и биполярная фотопроводимость [5, 6]. Исследования структуры этих пленок показали существенные различия в параметре среднего порядка атомной структуры  $L$  и в структурных единицах, формирующих пленки [7, 8]. Таким образом, было установлено, что изменение способа получения пленок ХСП системы As-Se и состава  $As_2S_3$ , приводит к существенному изменению в их атомной структуре и, как следствие, в спектре электронных состояний, т.е. была установлена возможность эффективной структурной модификации их электронных свойств.

Чтобы выяснить, являются ли указанные различия в электронных процессах в аморфных пленках ХСП системы As-Se и состава  $As_2S_3$ , присутствующими и другим мышьякосодержащим ХСП, полученных разными методами, в данной работе обобщаются как ранее полученные результаты, так и приводятся результаты новых исследований электронных свойств аморфных пленок ХСП состава  $As_4Se_3S_3$ , приготовленных ТИ- и ВЧ-методами. Пленки ХСП состава  $As_4Se_3S_3$ , представляют большой практический интерес для оптической записи информации в виду лабильности их структуры и высокой фоточувствительности [9].

### Методика эксперимента

При получении пленок ТИ- и ВЧ-методами параметры технологических процессов подбирались таким образом, чтобы получались пленки состава, соответствующего составу исходного ХСП, аморфной структуры, и с максимальной величиной дрейфовой подвижности носителей заряда, которая, как известно, является структурно-чувствительным параметром [10].

При получении пленок ВЧ-методом распы-

ление охлаждаемой мишени, изготовленной из массивного ХСП, осуществлялось на частоте 13,56 МГц в атмосфере аргона при давлении  $\gg 1$  Па. Приготовление пленок методом термического испарения осуществлялось в вакууме  $\gg 1,4 \cdot 10^{-3}$  Па.

Для исследования электрических свойств, процессов переноса носителей заряда и фотопроводимости образцы, имеющие как планарную, так и «сэндвич» структуру с электродами из алюминия, приготавливались на диэлектрических подложках из полиимидной пленки «каптон» с удельным сопротивлением, превышающим  $10^{16}$  Ом·см. Изучение оптических свойств проводилось на пленках, осажденных на полированные стеклянные подложки. В зависимости от исследуемых свойств толщина пленок ХСП изменялась от 0,5 до 10 мкм.

Для стабилизации структуры и свойств свежеприготовленные пленочные образцы отжигались в течение 30 минут при температурах, близких к температуре размягчения. По данным рентгено-флуоресцентного анализа состав полученных пленок отличается от состава исходного материала не более чем на 3%. Аморфность структуры пленок контролировалась методами электронной и рентгеновской дифракции.

Температурная зависимость электропроводности образцов измерялась в интервале температур от 300 K до температуры размягчения  $T_g$  материала пленок. Спектральные характеристики пропускания и отражения света регистрировались в интервале длин волн от 0,40 до 0,75 мкм. По этим данным, с учетом толщины образцов, определялся коэффициент оптического поглощения  $\alpha$ . Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  пленок рассчитывалась из спектральных характеристик поглощения света при коэффициентах  $\alpha$ , соответствующих краю полосы фундаментального поглощения с использованием соотношения Тауца [4]:  $\alpha \sim (h\nu - E_g)$ , где  $h\nu$  – энергия фотонов.

Перенос носителей заряда в образцах «сэндвич» структуры при  $T = 300$  K исследовался по времяпролетной методике, позволяющей раздельно определять дрейфовую подвижность электронов  $m_n$  и дырок  $m_p$  в материалах, у которых время пролета носителей заряда меньше времени диэлектрической релаксации [10]. Инжекция носителей заряда в образец осуществлялась

импульсом сильнопоглощаемого излучения лазера с длиной волны 0,337 мкм и длительностью 10 нс. Время пролета носителей заряда через образец  $t_T$  определялось из зависимостей переходных фототоков электронов и дырок от времени [10]. Значение дрейфовой подвижности  $m$  рассчитывалось из соотношения  $m = d/(t_T \cdot E)$ , где  $d$  – толщина образца,  $E$  – напряженность электрического поля. Фотопроводимость пленок изучалась в продольном и поперечном режимах по стандартной методике [10]. Более подробно вышеуказанные экспериментальные методики описаны в [11].

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Из исследований температурной зависимости темновой проводимости и спектральных характеристик пропускания света ТИ- и ВЧ-пленок  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  были определены проводимость образцов при комнатной температуре ( $T=300$  K)  $s_k$ , энергия активации проводимости  $E_s$ , значения предэкспоненциального множителя  $C$  в законе изменения проводимости с температурой ( $s = C \exp(-E_s/kT)$ ), оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  и положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны  $\Delta E_F = E_g/2 - E_y$ . Указанные параметры пленок приведены в таблице. Ошибки в определении параметров определялись их разбросом от образца к образцу и составляли половину порядка величины для  $s_k \pm 0,02$  эВ для  $E_s$  и  $\pm 0,01$  эВ для  $E_g$ .

Из таблицы следует, что ВЧ-пленки  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  имеют более низкие значения проводимости, характеризуются большими значениями энергии активации проводимости и меньшими значениями оптической ширины запрещенной зоны. Величина  $\Delta E_F$  у ТИ- и ВЧ-пленок имеет малые значения, и у ВЧ-пленок  $\Delta E_F < 0$ . Это противоречие между соотношениями параметров  $E_y$  и  $E_g/2$  ВЧ-пленок можно объяснить, обращаясь к представлениям физики аморфных полупроводников об антипараллельных энергетических флуктуациях краев запрещенной зоны  $E_c$  и  $E_v$ , которые связаны, согласно [1], с локальными неоднородностями структуры.

С другой стороны, из сравнения значений энергии активации проводимости и оптической ширины запрещенной зоны можно заключить, что как для ТИ-, так и для ВЧ-пленок справедливо

**Проводимость  $\sigma_k$ , энергия активации проводимости  $E_\sigma$ , предэкспоненциальный множитель  $C$ , оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ , положение уровня Ферми  $\Delta E_F$  пленок  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$ , полученных разными методами**

Метод приготовления	$\sigma_k$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$E_\sigma$ , эВ	$C$ , (Ом·см) <sup>-1</sup>	$E_g$ , эВ	$\Delta E_F$ , эВ
ТИ	$1 \cdot 10^{-15}$	0,96	$4 \cdot 10^3$	2,08	0,08
ВЧ	$6 \cdot 10^{-16}$	1,02	$3 \cdot 10^3$	1,89	-0,08

соотношение  $E_s \gg E_g/2$ . Это означает, что уровень Ферми у пленок находится примерно в середине запрещенной зоны.

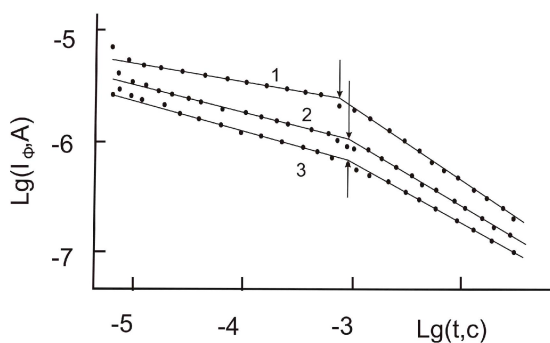
При изучении переноса носителей заряда в ТИ-пленках  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  обнаружен только переходной фототок дырок (переходной фототок электронов чрезвычайно мал), а в пленках, полученных ВЧ-методом, переходные фототоки электронов и дырок сравнимы по величине (рис. 1).

Эти результаты свидетельствуют о том, что в переносе заряда в ТИ-пленках участвуют толь-

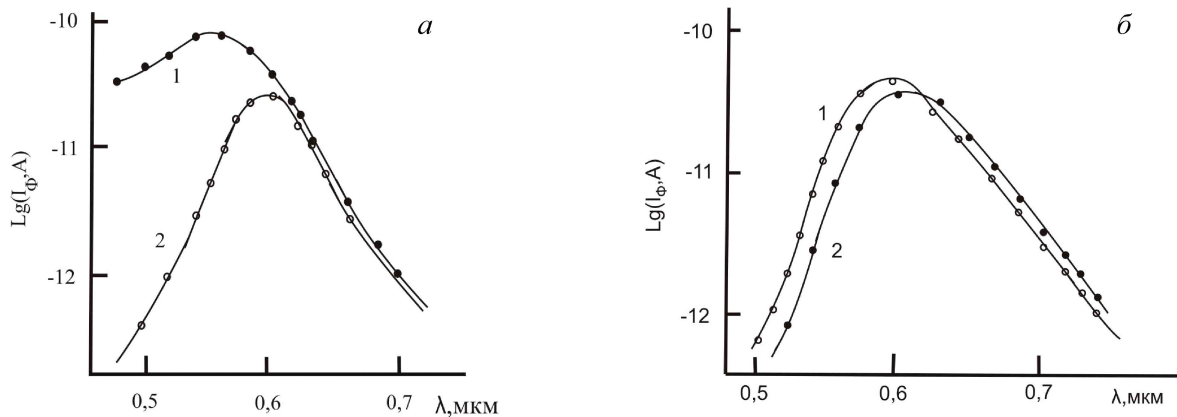
ко дырки, а в ВЧ-пленках - как дырки, так и электроны. Характер зависимостей наблюдаемых переходных фототоков соответствует дисперсионному переносу. Расчет показывает, что у ВЧ-пленок  $m_p \sim m_n \sim 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{ВЧс})$  при  $E = 10^5 \text{ В/см}$  и  $T = 300 \text{ К}$  и сравнима по величине с подвижностью дырок в ТИ-пленках. Отсюда следует, что в ВЧ-пленках имеет место биполярный перенос носителей заряда в отличие от монополярного дырочного переноса в ТИ-пленках.

Спектральная зависимость фотопроводимости пленок (СЗФП)  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$ , полученных обоими методами, измеренная в режиме продольной фотопроводимости при разных полярностях освещаемого электрода при  $T = 300 \text{ К}$ , приведена на рис. 2.

Можно видеть, что ТИ-пленки обладают фотопрямлением (рис. 2 а), т.е. величина фототока в коротковолновой области спектра (0,45 – 0,60 мкм) существенно зависит от полярности напряжения на освещаемом электроде. В противоположность этому, у ВЧ-пленок СЗФП не меняется при изменении полярности освещаемого электрода (рис. 2 б). Исходя из симметрии СЗФП



**Рис. 1.** Переходные фототоки дырок (1, 2) и электронов (3) в пленках  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$ , полученных методами термического испарения (1) и ионно-плазменного высокочастотного распыления (2, 3)



**Рис. 2.** Спектральная зависимость фототока в аморфных ТИ- (а) и ВЧ-пленках (б)  $\text{As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  при положительном (1) и отрицательном (2) потенциале освещаемого электрода

и из биполярности переноса неравновесных носителей заряда в ВЧ-пленках  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  можно заключить, что в этих пленках имеет место биполярная фотопроводимость.

Таким образом, из полученных результатов следует, что неравновесные процессы в ВЧ-пленках состава  $\text{As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  существенно отличаются от процессов в ТИ-пленках этого состава, что аналогично результатам, полученным на аморфных пленках составов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  [5, 6, 8]. Поскольку неравновесные процессы в ХСП определяются локализованными состояниями в их запрещенной зоне, отличие в характере неравновесных процессов в пленках, полученных разными методами, свидетельствует о том, что спектр локализованных состояний у этих пленок существенно различается. Согласно существующим представлениям [1-3, 10] спектр локализованных состояний у ТИ-пленок содержит глубокие ловушки для электронов, что и обуславливает монополярный характер указанных процессов в этих пленках. Биполярный характер неравновесных процессов в ВЧ-пленках свидетельствует о том, что в этом случае захват электронов на глубокие ловушки не имеет места, и ловушки для электронов и дырок одинаково распределены по энергиям. Наблюдаемое сходство в особенностях переноса носителей заряда в пленках  $a\text{-As}_2\text{Se}_3$  и исследуемых нами пленках  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  позволяет предположить, что изменения в спектре локализованных состояний ВЧ-пленок этих ХСП имеют одинаковую природу. Присутствие атомов серы в составе  $\text{As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  не влияет на характер наблюдаемых изменений, поскольку антисвязывающие орбитали атомов S лежат по энергии выше гетеро- и гомосвязей As и Se, а несвязывающие - ниже [10]. Анализ результатов по изучению дрейфовой подвижности носителей заряда, проведенный в рамках модели собственных заряженных дефектов структуры ( $U^?$ -центров) [10], показал, что основные отличия в энергетическом спектре пленок, полученных разными методами, связаны с различным механизмом формирования края зоны проводимости и локализованных состояний, контролирующих перенос электронов [12], что, по-видимому, является следствием различий в структуре ВЧ- и ТИ-пленок.

**Заключение.** Аморфные пленки  $\text{As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$ ,

полученные методом ионно-плазменного высокочастотного распыления характеризуются электронными параметрами и неравновесными процессами, существенно отличающимися от таковых в пленках этого состава, полученных термическим испарением в вакууме. Различия в электронной структуре пленок, полученных разными методами, видимо определяются различиями в их атомной структуре, обусловленными существенно разными условиями парообразования исходного материала и формирования твердой фазы. Получение пленок  $a\text{-As}_4\text{Se}_3\text{S}_3$  методом ионно-плазменного высокочастотного распыления, по-видимому, позволяет реализовать новое метастабильное структурное состояние аморфной матрицы и, тем самым, открывает возможности управления электронными свойствами аморфных полупроводниковых пленок методом их структурной модификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мотт И., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах М.: Мир, 1982. 560 с.
2. Под ред. М. Бродски. Аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982. 320 с.
3. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела М.: Мир, 1987. 403 с.
4. Под ред. А. А. Айвазова. Неупорядоченные полупроводники. МЭИ, ВП, 1995. 352 с.
5. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтебасов М.Ж., Джакелов С.А., Максимова С.Я., Аверьянов В.Л. // Письма в ЖТФ. 1990. Вып. 12. С. 49.
6. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтебасов М.Ж., Максимова С.Я., Аверьянов В.Л. // ФТП. 1991. Т. 25, вып. 3. С. 564.
7. Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya. // Semicond. Sci. Technol. 2001. V. 16. P. 872.
8. Sarsembinov Sh.Sh., Prikhodko O.Yu., Ryaguzov A.P., Maksimova S.Ya., Ushanov V.Z. // J. of Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 2057.
9. Любин В.М. Фотографические процессы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников // Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. С. 193.
10. Под ред. К. Д. Цендина. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб.: Наука, 1996. 486 с.
11. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я. Физические основы модификации электронных свойств некристаллических полупроводников. Алматы: Қазақ университеті, 2005. 341 с.
12. Приходько О.Ю. // Вестник КазНУ. Серия физическая. 2003. №2(15). С. 68.

### Резюме

Вакуумдағы термиялық буландыру және иондық-плазмалық жоғарыжиілікті шашырау әдістерімен алынған  $As_4Se_3S_3$  босқыл қабыршақтарындағы заряд тасушылардың тасымалдау және фотоөтімділік процестерінің электрлік және оптикалық қасиеттерінің зерттеулерінің нәтижелері қорытылған. Әртүрлі әдістермен жасалған қабыршақтардың электрондық параметрлерінің айырмашылықтары бар және

олардың тепе-теңсіздік процестерде маңызды айырмашылықтары бар екендігі анықталған. Құрылымды модификация жолымен қабыршақтардың электрондық қасиеттерін жәтижелі басқаруға болатын мүмкіншілігі көрсетілген.

### Summary

The results of the electrical and optical properties, charge carriers drift and photoconductivity investigations in amorphous  $As_4Se_3S_3$  films prepared by thermal evaporation in a vacuum and by RF ion-plasma sputtering are generalized. Differences in electronic parameters and essential differences in nonequilibrium processes have been established. Opportunity of the films effective electronic properties control by means of their structure modification has been shown.

НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби,  
г. Алматы

Поступила 25.12.07г.