

УДК 537.311.322; 539.216

Н.Ж. Алмасов, О.Ю. Приходько, Н.Е. Коробова, С.А. Дюсембаев, *К.Д. Цэндин

НИИЭТФ, КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. С-Петербург, Россия

E-mail: almasov.nurlan@kaznu.kz, tsendin@mail.ioffe.ru

Электронные свойства пленок a-As₄₀S₃₀Se₃₀, модифицированных висмутом

Аннотация. В работе изучены такие электронные свойства, как температурная зависимость проводимости, проводимость при комнатной температуре, энергия активации проводимости, оптическая ширина запрещенной зоны аморфных пленок As₄₀S₃₀Se₃₀ с различным процентным содержанием висмута в составе. Установлено, что электронные параметры пленок при модифицировании висмутом существенно изменяются.

Ключевые слова: аморфные полупроводниковые пленки, ионно-плазменное распыление, халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), проводимость.

Введение

В физике халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) остается актуальной проблема эффективного управления их электронными свойствами. Традиционные методы управления электронными свойствами ХСП, такие, как введение примеси при синтезе или методом термодиффузии, оказались малоэффективными. В [1, с. 190-192; 5, с. 45-46] было показано, что значительное изменение электронных свойств аморфных пленок некоторых ХСП, вплоть до изменения знака коэффициента термоэдс, может быть осуществлено путем ионно-плазменного высокочастотного сораспыления ХСП и металла. Такой способ, позволяющий получать аморфные пленки ХСП с большими концентрациями примеси, избегая кристаллизации, получил название метода «холодного» легирования или модифицирования (химической модификации). Примесное модифицирование представляет большой интерес как для физики неупорядоченных твердых тел, создавая возможность изучения не только собственных, но и примесных пленок ХСП, так и для практики, открывая пути создания различных аморфных полупроводниковых гомо- и гетероструктур [2].

В работе [3] было установлено, что электронные параметры аморфных пленок модельного состава ХСП – селенида мышьяка (As₂Se₃), модифицированных примесью висмута, существенно

зависят от концентрации металла. Кроме того, в отличие от других металлов, примесь висмута приводит к электронному типу проводимости с большой величиной коэффициента термоэдс.

Исследования по модифицированию аморфных пленок ХСП проводились, в основном, на бинарных стехиометрических составах. Модифицирование пленок тройного стехиометрического состава ХСПAs₄₀Se₃₀S₃₀, имеющего большие перспективы практического применения в оптическом приборостроении, не проводилось.

Цель данной работы заключалась в выявлении возможности модифицирования электронных свойств пленок ХСП состава As₄₀Se₃₀S₃₀ примесью висмута.

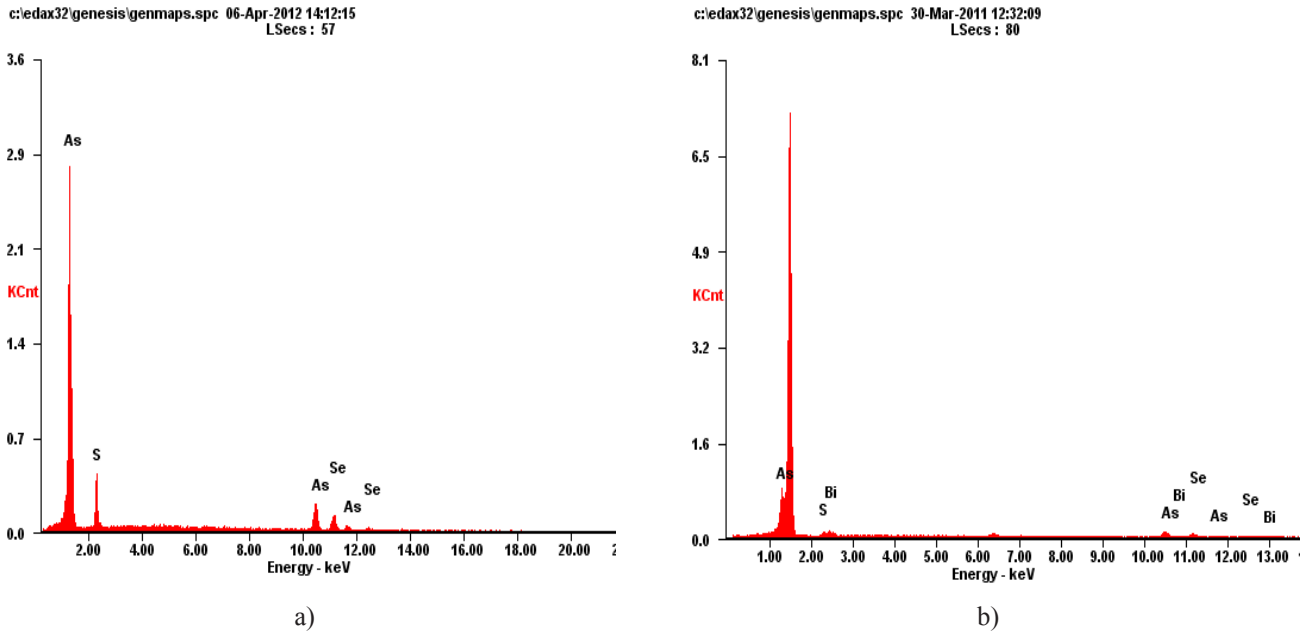
Методика приготовления пленок

Пленки a-As₄₀S₃₀Se₃₀, модифицированные Bi, получались методом ионно-плазменного высокочастотного (ВЧ) распыления комбинированной мишени, состоящей из ХСП и металла, в плазме аргона при давлении в камере ≈1 Па. Состав пленок a-As₄₀S₃₀Se₃₀<Bi> контролировался методом энерго-дисперсионного анализа на электронном микроскопе QUANTA 3D 200i. Изменение концентрации Bi в пленках a-As₄₀S₃₀Se₃₀<Bi> достигалось варьированием соотношения площадей поверхности мишеней из стеклообразного As₄₀S₃₀Se₃₀ и Bi. Концентрация примеси висмута

в пленках достигала 8,54 ат.%. Для стабилизации электронных свойств отжиг свежеприготовленных образцов производился при температуре 440 К в течении 40 минут. Для изучения электрических и оптических свойств образцы приготавливались на подложках из полиимидной пленки «каптон» и стекла, соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследований состава пленок с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу Quanta 3D приведены на рисунке 1 и в таблице 1.



a) – чистые ВЧ-пленки, b) – ВЧ-пленки с содержанием висмута 8,54 ат. % в составе $a-As_{40}S_{30}Se_{30}$

Рисунок 1 – Спектры энергодисперсионного анализа

Видно, что для чистой ВЧ-пленки (таблица 1a) отклонение от стехиометрии незначительное и составляет менее 2 ат.%.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа чистой ВЧ-пленки, ВЧ-пленки с содержанием висмута 8,54 ат. % в составе $a-As_{40}S_{30}Se_{30}$ (a), (b)

Element	Wt%	Ar%	Element	Wt%	Ar%
SK	14.47	28.77	SK	8.54	20.94
AsK	49.88	42.44	AsK	38.21	40.10
SeK	35.66	28.79	BiL	22.71	8.54
Matrix	Correc-tion	ZAF	SeK	30.55	30.42
			Matrix	Correc-tion	ZAF

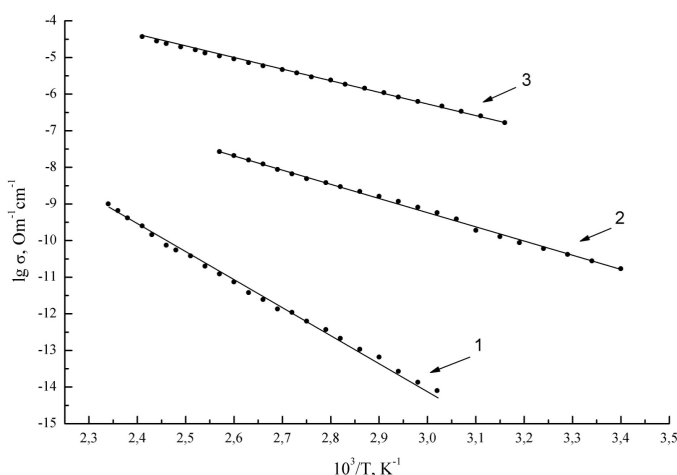
a)

b)

В диапазоне температур 300-440 К измерены зависимости темновой проводимости пленок

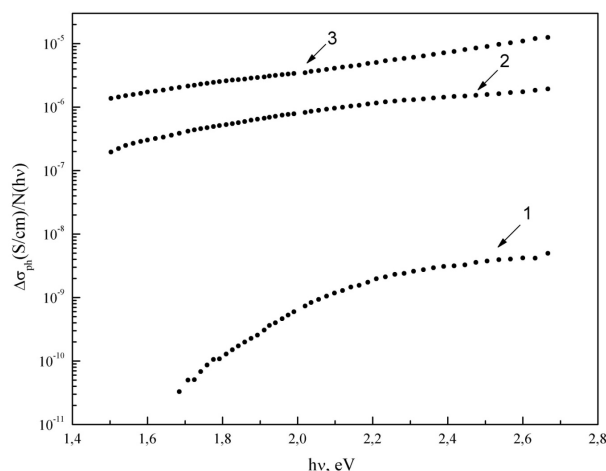
(рисунок 2) и определены энергия активации проводимости, проводимость при комнатной температуре и величина предэкспоненциального множителя. На спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 300-1100 нм измерен спектр оптического пропускания и вычислена оптическая ширина запрещенной зоны отожженных пленок.

Как известно, в зависимости от состава проводимость ХСП может изменяться в широких пределах, приблизительно от 10^{-3} до 10^{-18} Ом⁻¹·см⁻¹. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе вблизи комнатной температуры описывается соотношением $\sigma=C \cdot \exp(-E/kT)$ [4]. Удвоенное значение энергии активации проводимости при температурах, близких к комнатной, примерно равно оптической ширине запрещенной зоны. Температурная зависимость проводимости, построенная в координатах $\lg \sigma \sim 1/T$, характеризуется одним наклоном, с одной энергией активации проводимости (рисунок 2).



1 – As₄₀S₃₀Se₃₀, 2 – As₄₀S₃₀Se₃₀(Bi-2,54 ат.%),
3 – As₄₀S₃₀Se₃₀(Bi-8,54 ат.%)

Рисунок 2 – Температурная зависимость темновой проводимости аморфных ВЧ-пленок



1 – As₄₀S₃₀Se₃₀, 2 – As₄₀S₃₀Se₃₀(Bi-2,54 ат.%),
3 – As₄₀S₃₀Se₃₀(Bi-8,54 ат.%)

Рисунок 3 – Спектральные зависимости фотопроводимости (нормированные на спектральную зависимость монохроматора) при комнатной температуре для аморфных ВЧ-пленок

Результаты вычислений электронных параметров приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Проводимость при комнатной температуре σ_k , величина предэкспоненциального множителя C , энергия активации проводимости E_σ , оптическая ширина запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$ пленок

Концентрация висмута (ат.%) в пленках a-As ₄₀ S ₃₀ Se ₃₀	σ_k , (Ом·см) ⁻¹	C , (Ом·см) ⁻¹	E_σ , эВ	$E_{g\text{opt}}$, эВ	$\Delta E_F = E_g/2E_\sigma$, эВ
0	$1,04 \cdot 10^{-16}$	$1,4 \cdot 10^5$	1,27	1,99	-0,27
2,53	$2,98 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^2$	0,78	1,49	-0,03
8,54	$5,38 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^2$	0,61	0,94	-0,14

В работе [3] обсуждаются результаты модифицирования висмутом аморфных пленок As₂Se₃ с содержанием Bi от 2 до 10 ат. %. Приводится микрогетерогенная модель легирования ХСП [1], согласно которой в модифицированных пленках существуют аморфные кластеры Bi₂Se₃. Указывается, что величина оптической ширины запрещенной зоны пленок изменяется, главным образом, за счет смещения дна зоны проводимости. В работе также показано, что выполнение правила постоянства $E_g - \Delta E$ и величина этой константы свидетельствуют о донорной природе электрически активных атомов, расположенных в кластерах Bi₂Se₃ модифицированных пленок.

Закономерности изменения электронных свойств и типа проводимости, установленные

для As₂Se₃:Bi_x, могут быть справедливыми и для пленок ХСП тройного состава As₄₀Se₃₀S₃₀, модифицированных Bi. Предварительные исследования подтверждают вышесказанное.

Ниже на рисунке 3 приведены результаты измерений фотопроводимости чистых и модифицированных висмутом аморфных пленок As₄₀Se₃₀S₃₀ на образцах с планарным расположением электродов.

Заключение

Варьирование концентрации висмута при модифицировании аморфных пленок ХСП позволяет изменять их электронные параметры в широких пределах, открывая пути создания различных аморфных полупроводниковых гомо- и гетероструктур.

Литература

1 Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / под ред. Цэндина К.Д. – СПб.: Наука, 1996. – 486 с.

2 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я. Физические основы модификации электронных свойств некристаллических полупроводников. – Алматы: Қазақ университеті, 2005. – 341 с.

3 Алмасов Н.Ж., Приходько О.Ю., Цэндин К.Д. Инверсия знака примесной проводимости в стеклообразных пленках $As_2Se_3:Bi$, полученных двумя различными методами // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, вып. 10. – С.1319-1322.

4 Мотт И., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1982. – 560 с.

Н.Ж. Алмасов, О.Ю. Приходько, Н.Е. Коробова, С.А. Дүйсембаев, К.Д. Цэндин Висмутпен модификацияланған $a-As_{40}S_{30}Se_{30}$ қабыршақтарының электрондық қасиеттері

Құрамында висмут қоспасы бар аморфты $As_{40}Se_{30}S_{30}$ қабыршақтарының электрөткізгіштіктің температуралық тәуелділігі, бөлме температурасындағы электрөткізгіштігі, электрөткізгіштіктің активация энергиясы және оптикалық тыйым салынған аумақтың ені зерттелген. Қабыршақтардың электрондық қасиеттері висмутпен модификациялауда елеулі түрде өзгеретіндігі анықталған.

Түйін сөздер: аморфты жартылай өткізгіш қабыршақтары, иондық - плазмалы шашырату халькогенид шыны тәрізді жартылай өткізгіштер, өткізу қабілеті.

N.G. Almasov, O.Yu. Prikhodko, N.E. Korobova, S.A. Dusembayev, K.D. Tsendin Modification of electronic properties of films and $Bi-As_{40}S_{30}Se_{30}$

In this paper we study the electronic properties of amorphous films of $As_{40}S_{30}Se_{30}$ modified Bi at. %. We determined the temperature dependence of conductivity, conductivity at room temperature, the activation energy of conductivity and optical band gap. After modifying the electronic parameters of Bi films vary considerably depending on the concentration.

Keywords: amorphous semiconductor films, ion-plasma spraying, chalcogenide glassy semiconductors (CGS), conductivity.