

## ПОВЕДІНКА СТАЦІОНАРНОЇ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТИ АМОРФНИХ ПЛІВОК МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ГЕРМАНІЮ ПІД ЧАС ОПРОМІНЮВАННЯ $\gamma$ -КВАНТАМИ

І. Дуцяк, О. Миколайчук

Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра рентгенометалофізики  
Україна, UA-290005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8  
(Отримано 30 жовтня 1996)

Досліджено вплив  $\gamma$ ( $\text{Co}^{60}$ )-випромінювання на стаціонарну електропровідність та термо-е.р.с. аморфних плівок монохалькоґенідів германію. Визначено, що дія радіації приводить до зміни у механізмах перенесення носіїв заряду при  $D > 10^4$  Гр. Отримані дані інтерпретовані в зображеннях моделі Мотта–Девіса та радіаційно-стимульованого дефектоутворення в конденсатах.

**Ключові слова:** тонкі плівки, електропровідність, термо-е.р.с., опромінювання, локалізовані стани, дефекти.

PACS number(s): 73.61.Jc

### I. ВСТУП

Аморфні плівки халькоґенідів германію є перспективними матеріалами електронної техніки, оскільки їх застосовують як перемикачі струму, елементи пам'яті, захисні і просвітлюючі покриття, фотоперетворюючі ІЧ-діапазону [1–3]. Одним з цікавих явищ в аморфних плівках халькоґенідів германію є їхня здатність до фотоіндукованих змін різних фізичних параметрів під час опромінювання “зонним” світлом [2, 3, 5–7]. Реверсивну або нереверсивну сутність цих змін, як звичайно, приписують внутрішньому структурно пов’язаним процесам, що охоплюють як локальні зміни в структурі близького порядку, так і охоплюють трансформації структури в проміжному (середньому) порядку [5–7]. Експериментальні дослідження впливу радіації (рентгенівське, електронне,  $\gamma$ -випромінювання) дають змогу визначити характер і зміну фізичних властивостей таких аморфних шарів, граничні дози опромінювання, з’ясувати природу та механізми радіаційного дефектоутворення, виявити умови відновлення вихідних властивостей та ін. Важливо в прикладному плані є проблема вивчення впливу радіаційного чинника на такі об’єкти з метою керованої зміни їхніх властивостей або надання їм нових властивостей, а також створення радіаційно-стійких матеріалів.

Мета роботи — вивчити вплив  $\gamma$ ( $\text{Co}^{60}$ )-квантів на статичну електропровідність аморфних плівок  $\text{Ge}X$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ).

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Об’ємні зливки  $\text{Ge}X$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) отримували методом ампульного синтезу вихідних компонент високого класу чистоти з наступною їх гомогенізацією під час тривалого ізотермічного відпалювання. Сполуки

$\text{Ge}X$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) на стехіометричність перевіряли рентгеноdifракційним методом.

Аморфні плівки  $\text{GeTe}$  отримували електронно-променевим методом у вакуумі  $10^{-6}$  мм.рт.ст. і ВЧ-магнетронним розпиленням в аргоновій плазмі, тонкі плівки  $a\text{-GeSe}$  і  $a\text{-GeS}$  — методом вибуху на підкладках з кварцу та скла ( $T_p=293$  К). Попередньо на підкладках резистивним напиленням формували контактні площинки з гетероструктур  $\text{Cu}-\text{Cr}, \text{Ni}-\text{V}$ . Ці контакти забезпечували лінійність ВАХ зразків у компланарній конфігурації, якщо прикладена напруга становила до +100 В. Товщина плівок  $a\text{-Ge}X$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) дорівнювала 0.5–1.0 мкм, її визначали інтерференційним методом на приладі МІІ-4. Склад плівок, згідно з даними приладу “Самебах”, відповідав масивним зразкам. Питомий електроопір вимірювали в температурному інтервалі 160–400 К з використанням приладу ВЭ2-42 після двох-трьох термоциклів у заданому температурному інтервалі. Частину тонкоплівкових зразків опромінювали  $\gamma$ -квантами від джерела  $\text{Co}^{60}$  трьома дозами —  $10^2, 10^4$  і  $10^6$  Гр відповідно.

### III. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### A. Електропровідність та термо-е.р.с. неопромінених конденсатів

Температурна залежність темнової електропровідності неопромінених плівок  $a\text{-GeTe}$ , отриманих різними методами (рис. 1, крива 1), є характерною для механізму перенесення носіїв по краю рухливості  $E_v$  в інтервалі температур 140–350 К і відповідає співвідношенню

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp[-(E_f - E_v)/kT], \quad (3.1)$$

де  $E_f$  — енергія рівня Фермі; і  $\sigma_{\min}$  — мінімальна металічна провідність. Якщо  $E_f - E_v$  залежить лінійно від температури, то згідно з [13]

$$E_f - E_v = (E_f - E_v)_0 - \gamma T \quad (3.2)$$

і в результаті

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (3.3)$$

де  $\Delta E = (E_f - E_v)$  — незалежна від температури термічна енергія активації і

$$\sigma_0 = \sigma_{\min} \exp(\gamma/k) \quad (3.4)$$

передекспоненційний фактор.

Термо-е.р.с. неопромінених плівок  $a$ -GeTe (рис. 2, крива 1) описує залежність

$$S = -k/e[-(E_f - E_v)/kT - \gamma/k + A_v], \quad (3.5)$$

де  $\gamma$  — температурний коефіцієнт як і в (3.2),  $A_v$  — параметр, який залежить від механізмів розсіювання носіїв (згідно з [13]  $A_v=1.3$ ).

Значення термічної енергії активації провідності, визначені за кутом нахилу залежностей  $\lg \sigma = f(10^3/T)$  і  $S = f(10^3/T)$  збігаються (табл.1) і становлять 0.36 еВ. Коефіцієнт  $\gamma$ , визначений за даними вимірювання термо-е.р.с., дорівнює  $2.25 \cdot 10^{-4}$  еВ $^{-1}$  · К $^{-1}$ , що дає значення  $\exp \gamma/k = 14$ . Тоді згідно з виразом (3.4) випливає  $\sigma_{\min} = 115$  ом $^{-1}$  · см $^{-1}$ .

За співвідношенням

$$\sigma_{\min} = 0.026e^2/a_E h, \quad (3.6)$$

де  $e$  — заряд електрона;  $a_E$  — параметр затухання хвильової функції;  $h$  — стала Планка, обчислене значення  $a_E=4$  Å. Співвідношення Мотта [12] для  $a$  має вигляд

$$a_e/a = [N_v(E_m)/N_v(E_v)]^{1/3}, \quad (3.7)$$

де  $N_v(E_v)$  — густина станів на рівні  $E_v$ ;  $N_v(E_m)$  — густина станів усередині валентної зони;  $a$  — міжатомна відстань. Приймаючи значення  $N_v(E_m) = 10^{21}$  еВ $^{-1}$  · см $^{-3}$  і  $a = 2.5$  Å, отримуємо  $N_v(E_v) = 2.4 \cdot 10^{20}$  еВ $^{-1}$  · см $^{-3}$ .

Температурні залежності темнової електропровідності неопромінених плівок  $a$ -GeSe і  $a$ -GeS показані на рис. 3, 4. З них видно, що у неопромінених плівках є лінійна залежність  $\sigma$  від  $T$  у всьому досліджуваному температурному інтервалі і її зміну задовільно описує формула Арреніуса вигляду (3.1). Значення енергії термічної активації провідності для неопромінених плівок  $a$ -GeSe становить 0.58 еВ, для  $a$ -GeS — 0.65 еВ. Оцінка величини  $\sigma_0$  для серії зразків  $a$ -GeSe дає приблизне середнє значення 4000 Ом $^{-1}$  ·

см $^{-1}$ , для  $a$ -GeS — 5500 Ом $^{-1}$  · см $^{-1}$ .

Зазначимо, що оскільки дуже складно виміряти значення малих напруг на високоомних плівках  $a$ -GeSe і  $a$ -GeS, то нам не вдалося однозначно виміряти температурні залежності термо-е.р.с. і відповідно визначити  $\exp(\gamma/k)$ . Оцінка знака термо-е.р.с. дала змогу зробити висновок, що основні носії заряду в цих об'єктах — дірки.

Якщо якісно для плівок  $a$ -GeSe величину  $\exp(\gamma/k)$  взяти такою, як і для плівок  $a$ -GeTe (неважаючи на неоднозначність такого підходу [2]), то значення  $\sigma_{\min}=285$  і  $a_E = 3$  Å. Якщо прийняти густину станів  $N(E_v)_c$  такою ж, як і для  $a$ -GeTe, то отримаємо значення густини станів на рівні  $E_v$  для неопромінених плівок  $a$ -GeSe відповідно  $N_v(E_v) = 6 \cdot 10^{20}$  еВ $^{-1}$  · см $^{-3}$ . Аналогічні припущення для неопромінених плівок  $a$ -GeS дають значення  $N_v(E_v) = 10^{21}$  см $^{-3}$  · еВ $^{-1}$ .

Окремо зазначимо, що використання нами процедури, запропонованої Моттом [12] для оцінки густини станів на рівні  $N_v(E_v)$ , для неопромінених конденсатів  $a$ -GeX ( $X=\text{Te, Se, S}$ ) свідчить про те, що вона збільшується в ряді  $a$ -GeTe —  $a$ -GeSe —  $a$ -GeS.

Параметри, які характеризують електропровідність та термо-е.р.с. неопромінених плівок GeTe, GeSe і GeS, наведено в табл. 1 і 2.

## В. Радіяційно-індуковані зміни в електропровідності та термо-е.р.с. конденсатів

Якщо доза опромінення  $D = 10^2$  Гр, то температурні залежності  $\sigma$  і  $S$  плівок  $a$ -GeTe не зазнають змін. Якщо ж  $D = 10^4$  Гр, то в області  $T < 250$  К вони відхиляються від лінійного ходу і їх не описує єдина енергія активації провідності (рис. 1 і 2). Як видно зі вставки на рис. 1, під час опромінення зразків дозою  $D = 10^6$  Гр в області низьких температур спостерігається лінійна залежність провідності з температурою в координатах Мотта, а при вищих температурах вона набуває вигляду, подібно як і в зразках, опромінених дозою  $D = 10^4$  Гр. Термо-е.р.с. плівок (рис. 2) суттєво зменшується і її залежність від температури не описується єдиною енергією активації в досліджуваному температурному інтервалі.

На рис. 3 показано температурні залежності питомої електропровідності плівок  $a$ -GeSe, підданих дії  $\gamma$ -квантів. Як свідчать вимірювання, опромінювання плівок  $a$ -GeSe  $\gamma$ -квантами спричинює такі зміни. Поперше, зі збільшенням дози опромінювання простежується деяке збільшення  $\sigma_{300K}$ , а також відбуваються значні зміни в характері температурної залежності електропровідності, починаючи з дози  $10^4$  Гр. Як видно з рис. 3, на залежності  $\lg \sigma = f(10^3/T)$  опромінених дозами  $10^4$ – $10^6$  Гр плівок простежуються дві ділянки. При  $T > 260$  К переважає активаційний тип провідності, а при менших  $T$  характер електропровідності змінюється. Для з'ясування можливого механізму провідності в області  $T < 260$  К ми побудували залежність  $\lg \sigma = f(T^{-1/4})$  згідно зі співвідношенням Мотта [12] (рис. 3, вставка). Як

бачимо з рис. 3, температурна залежність електропровідності в моттівських координатах є близькою до лінійної, що свідчить про стрибковий механізм провідності по локалізованих станах в околі рівня Фермі. Густину цих станів ми визначили за співвідношенням Мотта для значення  $a=0.8 \text{ нм}^{-1}$ .

На рис. 4 показана температурна залежність електропровідності опромінених  $\gamma$ -квантами плівок  $a$ -GeS. Зі збільшенням дози опромінення спостерігається деяке збільшення  $\sigma_{300K}$ , а також при  $D = 10^4 \text{ Гр}$  відбуваються зміни в механізмі перенесення носіїв порівняно з неопроміненими зразками. В плівках при  $T < 280 \text{ К}$  з'являється стрибковий механізм перенесення по локалізованих станах в околі рівня Фермі, який при вищих температурах переходить в активаційний.

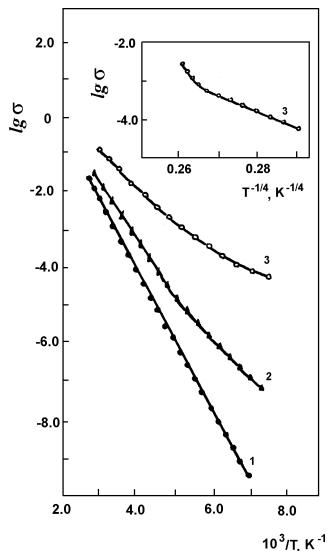


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності плівок  $a$ -GeTe до і після опромінювання  $\gamma$ -квантами, Гр: 1 —  $D = 0$ ; 2 —  $10^4$ ; 3 —  $10^6$ .

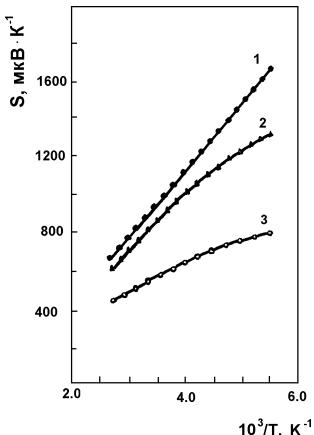


Рис. 2. Температурна залежність термо-е.р.с. плівок  $a$ -GeTe до і після опромінювання  $\gamma$ -квантами, Гр: 1 —  $D = 0$ ; 2 —  $10^4$ ; 3 —  $10^6$ .

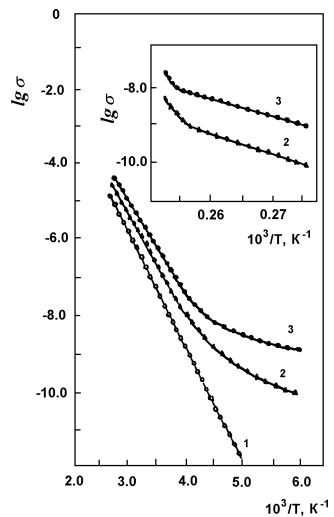


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності плівок  $a$ -GeSe до і після опромінювання  $\gamma$ -квантами, Гр: 1 —  $D = 0$ ; 2 —  $10^4$ ; 3 —  $10^6$ .

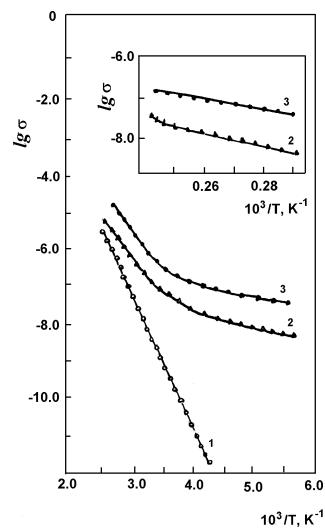


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності плівок  $a$ -GeS, опромінених  $\gamma$ -квантами, Гр: 1 —  $D = 0$ ; 2 —  $10^4$ ; 3 —  $10^6$ .

Параметри, якими характеризуються електропровідність і термо-е.р.с. опромінених  $\gamma$ -квантами аморфних плівок GeTe, GeSe, GeS, наведені в табл. 1 і 2.

Аналіз результатів дослідження залежностей  $\lg\sigma = f(10^3/T)$  свідчить, що в плівках  $a$ -GeTe, опромінених  $\gamma$ -квантами (доза  $10^4 \text{ Гр}$ ) сумарна провідність може визначатися двома складниками:

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_b, \quad (3.8)$$

де  $\sigma_v = \sigma_{01} \exp[-(E_f - E_v)/kT]$  — провідність по роз-

повсюдженіх станах;  $\sigma_b = \sigma_{02} \exp[-(E_f - E_b + W)/kT]$  — провідність на рівні  $E_b$  в хвості локалізованих станів валентної зони;  $W$  — поляронний член.

Термо-е.р.с. записують як суму двох складових, узятих з відповідною вагою по провідності:

$$S = (\sigma_v/\sigma)S_v + (s_b/s)S_b, \quad (3.9)$$

де

$$S_v = -k/e[-(E_f - E_v)/kT + A_v], \quad (3.10)$$

$$S_b = -k/e[-(E_f - E_b)/kT + A_b]. \quad (3.11)$$

Для зразків, опромінених дозою  $10^6$  Гр в області низьких температур, спостерігається стрибковий механізм провідності по локалізованих станах в околі рівня Фермі, а при вищих температурах провідність відбувається перенесенням носіїв на рівні  $E_b$ . Сумарну провідність цих об'єктів можна виразити як

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{заг}} &= \sigma_{02} \exp[-(E_f - E_b + W)/kT] \\ &+ \sigma_{03} \exp(B/T^{-1/4}). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Використовуючи вирази [2, 12]

$$B = 1.66[a^3/kN(E_F)], \quad (3.13)$$

$$R = 3^{1/4}[2\pi aN(E_f)kT]^{-1/4} \quad (3.14)$$

і приймаючи, як у (3.9), значення параметра затухання хвильової функції  $a^{-1} = 0.8$  нм, розраховано густину станів на рівні Фермі  $N(E_F) = 2.6 \cdot 10^{18}$  еВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , довжину стрибка носіїв  $R = 90\text{\AA}$ . Термо-е.р.с. описують залежностями вигляду (9)–(10).

Для плівок *a*-GeTe, опромінених  $\gamma$ -квантами (доза  $10^4$  Гр), задовільна узгодженість розрахункових (згідно з узятыми моделями) і експериментальних даних є для значень  $E_f - E_b = 0.17$  еВ і  $W = 0.04$  еВ. Це свідчить, що під час опромінення *a*-GeTe ( $D = 10^4$

Гр) в хвості валентної зони з'являється розмитий рівень дефектів, який визначає стрибковий механізм перенесення при низьких температурах. Зі збільшенням дози до  $10^6$  Гр при низьких температурах відбувається перехід до стрибкового механізму перенесення по рівню дефектів  $E_d$ , розміщеному нижче рівня Фермі на 0.1 еВ. При вищих температурах відбувається стрибкове перенесення по рівню дефектів  $E_b$ . Відповідна енергетична діяграма локалізованих рівнів в енергетичній щілині плівок *a*-GeTe, індукованих  $\gamma$ -радіацією, показана на рис. 5 (ширина оптичної щілини взята з даних [4]).

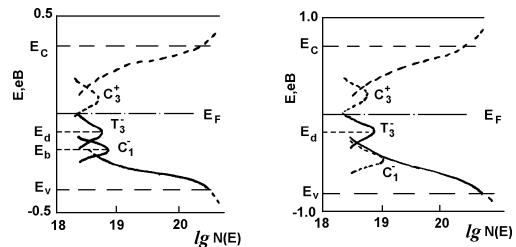


Рис. 5. Енергетичні діяграми станів в енергетичній щілині плівок *a*-GeTe (а) і *a*-GeSe(S) (б), опромінених  $\gamma$ -квантами.

Зазначимо, що дія  $\gamma$ -опромінення приводить до значних змін у механізмі темнової провідності плівок *a*-GeTe незалежно від технології їхнього отримання. Такі зміни є незворотними, оскільки термоциклування зразків у досліджуваному інтервалі температур не веде до суттєвих змін у поведінці кінетичних параметрів опромінених зразків.

Аналіз результатів вимірювання питомої електропровідності  $\gamma$ -опромінених аморфних конденсатів GeSe і GeS свідчить, що, на відміну від аморфного GeTe, в результаті опромінювання не спостерігається значних змін енергії термічної активації в області активаційного механізму та значень множника  $\sigma_0$ , а також не простежується провідність по рівню дефектів у хвості валентної зони. В цих об'єктах при дозах опромінювання  $D > 10^4$  Гр в області низьких температур відразу починає виявлятися стрибковий механізм провідності по локалізованих станах в околі рівня Фермі.

Доза опромінення Гр	$T > 250$ К			$T < 250$ К			Механізм провідності
	$\sigma_{01}, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\Delta E_\sigma, \text{eV}$	$\Delta E_s, \text{eV}$	$\sigma_{02}, \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$	$\Delta E_\sigma, \text{eV}$	$\Delta E_s, \text{eV}$	
$0 \text{--} 10^2$	1600	0.36	0.36	1600	0.36	0.36	A
$10^4$	800	0.32	0.30	500	0.22	0.18	A+B
$10^6$	200	0.20	0.15	500			B+C

Табл. 1. Значення передекспоненційальних факторів  $\sigma_{01}$ , енергій термічної активації провідності  $\Delta E_\sigma$  і  $\Delta E_s$  для плівок *a*-GeTe, опромінених  $\gamma$ (Co $^{60}$ )-квантами.

Примітка. Механізми провідності: А — активаційний; В — стрибковий по локалізованих станах у “хвості” ВЗ; С — стрибковий по станах біля рівня Фермі (моттівський).

Загальна провідність таких об'єктів визначається сумою двох складових — активаційної і моттівської — вигляду

$$\sigma_{\text{сум}} = \sigma_{01} \exp[-(E_f - E_v)/kT] + \sigma_{02} \exp(B/T_0)^{-1/4}. \quad (3.15)$$

Після дії радіяції  $N(E_f)$  в цих зразках становить  $10^{18}\text{--}10^{19} \text{ eB}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . Якісна енергетична діяграма станів нижче  $E_f$  для опромінених  $\gamma$ -квантами плівок  $a$ -GeSe і GeS показана на рис. 5, б.

#### IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Відомо [11], що повний коефіцієнт поглинання електромагнетного високоенергетичного випромінювання речовиною являє собою суму коефіцієнтів поглинання, що відповідають різним механізмам взаємодії  $\gamma$ -квантів з речовиною. Серед цих механізмів основними є фотоефект, ефект Комптона, утворення пар (електрон–позитрон), когерентне розсіювання і фотоядерні реакції. Перші три процеси є найбільш важливими, причому внесок кожного з них значно залежить від енергії  $\gamma$ -квантів і атомного номера поглинача;  $\gamma$ -кванті з низькою енергією (до 0.5 MeV) поглинаються в речовині переважно шляхом фотоефекту.

Доза опромінення, Гр	$\sigma_{300K}, \text{Om}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Delta E_\sigma, \text{eV}$		$N(E_f), \text{eB}^{-1} \text{cm}^{-3}$	Механізм провідності
		$T > 250K$	$T < 250K$		
<b>a-GeSe</b>					
0	$1.25 \cdot 10^{-7}$	0.58	0.58		A
$10^2$	$2.43 \cdot 10^{-7}$	0.58	0.58		A
$10^4$	$4.61 \cdot 10^{-7}$	0.56		$4.1 \cdot 10^{18}$	A+C
$10^6$	$1.31 \cdot 10^{-6}$	0.55		$7.6 \cdot 10^{18}$	A+C
<b>a-GeS</b>					
0	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.65	0.65		A
$10^2$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.65	0.65		A
$10^4$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.66		$8.2 \cdot 10^{18}$	A+C
$10^6$	$5.6 \cdot 10^{-6}$	0.66		$4.5 \cdot 10^{19}$	A+C

Табл. 2. Значення електропровідності при кімнатній температурі  $\sigma_{300K}$ , енергії термічної активації провідності  $\Delta E_s$ , густини станів в околі рівня Фермі (наведених опромінюванням)  $N(E_f)$  тонких плівок  $a$ -GeSe, GeS, опромінених  $\gamma$ ( $\text{Co}^{60}$ )-вантами.

Примітка. Механізми провідності: A — активаційний механізм; C — стрибковий в околі рівня Фермі (моттівський).

Комптонівська взаємодія переважає, якщо енергія  $\gamma$ -квантів становить 1–1.5 MeV. Процес утворення пар потребує енергії не менше 1.02 MeV. Якщо врахувати лише ці три процеси взаємодії  $\gamma$ -квантів з тонкими плівками монохалькогенідів германію, то можна очікувати появу вторинних електронів, які згодом втрачають свою енергію на збудження, іонізацію, зміщення атомів та йонів тощо.

У тонкоплівкових аморфних конденсатах монохалькогенідів германію поряд з локальною атомною тетраедричною конфігурацією, що підлягає статистиці розподілу ковалентних зв'язків у моделі хемічно впорядкованої сітки [4, 8–10], допускаються певні відхилення від цієї закономірності, які охоплюють утворення різного роду структурних дефектів — типу заряджених діямагнетних центрів та “неправильних” гомополярних зв'язків [12–14].

Зарядженими центрами є над- і недокоординовані атоми структурного каркасу, які виникають попарно і в сукупності забезпечують повну електронейтральність конденсатів. Загалом такі дефекти позначають як  $D^+$ ,  $D^-$ -центри [12], або, за [13], символами (наприклад  $P$ ,  $T$ ,  $C$ ) з верхнім та нижнім індексами, які відповідають відповідному зарядовому стану і коор-

динациї. Наприклад, в аморфних плівках GeTe основними типами таких (власних) координаційних дефектів є  $C_1^-$ ,  $C_3^+$  – і  $T_3^-$ -центри [4]. На рис. 6 показані можливі топологічні реакції їхнього утворення в нормальню скординованих структурних елементах  $\text{Ge}-X$ . Розглядають два випадки: у першому, коли обирається гомополярний зв'язок, у другому — гетерополярний. Ефективну енергію кореляції електронів (енергія відштовхування електронів з неспареними спінами) для різних конфігурацій дефектів приймають негативною [12, 13].

Структурними дефектами типу “неправильних” зв'язків є надлишковими порівняно з рівноважною кількістю гомополярних хемічних зв'язків, що існують поряд з гетерополярними.

Отже, вихідною ознакою тонких плівок  $a$ -GeX ( $X=\text{Te, Se, S}$ ), яка визначає сукупність їхніх фізико-хемічних властивостей і прямо стосуватиметься радіаційно-індукованих процесів, є наявність високої концентрації заряджених дефектних центрів і певної кількості “неправильних” гомополярних зв'язків.

Механізм радіаційно-структурних локальних мікроперетворень у тонких плівках  $a$ -GeX ( $X = \text{Te, Se, S}$ ) може включати в себе мікроскопічні про-

цеси двох видів: утворення нових діямагнетних заряджених центрів на деструктованих гомополярних зв'язках та структурні зміни, що виявляються в результаті розриву гетерополярних зв'язків у тетраедричних одиницях.

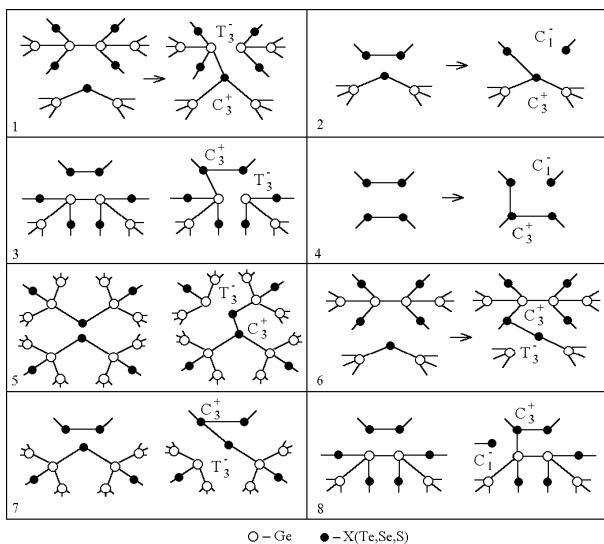


Рис. 6. Топологічні реакції координаційного утворення дефектних центрів в аморфних плівках монокалікогенідів германію під час руйнування гомополярних (1–4) та гетерополярних хеміческих зв'язків (5–8).

Процеси першого типу приводять насамперед до утворення пар дефектів ( $C_3^+$ ,  $C_1^-$ ), причому замість одного зруйнованого зв'язку може виникати такий же. Найбільш імовірно, стимулюючим процесом, що активує в полі  $\gamma$ -радіації утворення заряджених центрів, є збудження одного з електронів неподіленої пари атома халькогену, а не прямий розрив хеміческих зв'язків (хоч його і не вилучають). А незворотні процеси генерації дефектних центрів ( $T_3^-$ ,  $C_3^+$ ) можна умовно змалювати схемою 2( $Ge-X$ ) = ( $Ge-Ge$ ) + ( $X-X$ ).

Описані вище процеси дефектоутворення враховують лише топологічні особливості структурних оди-

ниць і не враховують відносні мольні енергії хемічного зв'язку в системах  $Ge-X$  ( $X=Te, Se, S$ ). У послідовності  $Ge-Te$ ,  $Ge-Se$ ,  $Ge-S$ ,  $Ge-Ge$ ,  $Te-Te$ ,  $Se-Se$ ,  $S-S$  середні значення мольних енергій зв'язку, згідно з даними праці [14], є такими, кДж·моль:  $Ge-Te$  — 200;  $Ge-Se$  — 225;  $Ge-S$  — 265;  $Ge-Ge$  — 185;  $Te-Te$  — 195;  $Se-Se$  — 225;  $S-S$  — 280. На підставі цього зазначимо, що найслабшим у названих системах є зв'язок  $Ge-Ge$ , що включає в собі значну ймовірність його деструкції в результаті опромінювання.

Отже, в рамках розглянутого вище особливості змін у дозових і температурних залежностях статичної електропровідності конденсатів  $a-GeX$  ( $X = Te, Se, S$ ) після дії  $\gamma$ -квантів можна пояснити на підставі особливостей радіаційно-індукованого дефектоутворення. При дозах  $D = 10^2$  Гр нечутливість провідності до впливу радіації можна пояснити механізмом, який визначає рівноважне попарне утворення центрів  $C_1^-$  та  $C_3^+$ . Зі збільшенням дози опромінення до  $10^4$  Гр у плівках  $GeTe$  збільшується ймовірність розриву гомополярних зв'язків типу  $Te-Te$  ( $Ge-Ge$ ), а при ще вищих дозах — і гетерополярних типу  $Ge-Te$ , що в суміншті веде до значної (стосовно рівноважних) концентрації  $C_1^-$  — та  $T_3^-$ -центрів. Поява таких центрів у плівках  $a-GeTe$  у результаті дії  $\gamma$ -радіації стимулює появу стрибкових механізмів перенесення носіїв по локалізованих станах у “хвості” валентної зони та в околі рівня Фермі.

Подібне простежується і в опромінених  $\gamma$ -квантами плівках  $a-GeSe$  (дози  $10^4$ – $10^6$  Гр), в яких утворення нових (унаслідок опромінення) дефектних центрів, крім уже існуючих, спричиняє появу стрибкового механізму перенесення носіїв в області низьких температур. На відміну від  $a-GeTe$ , в  $a-GeSe$  під час опромінення не вирізняється розмитий рівень дефектів в області “хвоста” валентної зони, який свідчиває про стрибковий механізм перенесення по цих станах. Це, імовірно, зумовлене тим, що вони перекриваються зі станами власних дефектів, оскільки в  $a-GeSe$  їхня густота є вищою, ніж у плівках  $a-GeTe$ . Область стрибкової провідності по станах в околі рівня Фермі насамперед ми пов’язуємо з радіаційно-індукованим утворенням  $T_3^-$ -центрів при значних дозах опромінення. Плівки  $a-GeS$  після опромінення  $\gamma$ -квантами ведуть себе подібно до плівок  $a-GeSe$ .

- 
- [1] D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, S. R. Ovshinsky, J. Appl. Phys. **51**, 3289 (1980).  
 [2] А. Медэн, М. Шо, *Физика и применение аморфных полупроводников* (Мир, Москва, 1991).  
 [3] К. К. Шварц, *Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках* (Зинатне, Рига, 1986).  
 [4] В. М. Любин, *Фотографические процессы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников*, в кн.: *Несеребряные фотографические процессы* (Под ред. А. Л. Картужанского, Химия, Ленинград, 1984).  
 [5] І. С. Дуцяк, С. В. Макаренко, О. Г. Миколайчук, *Особливості структури енергетичної щілини аморфних плівок телуриду германію* (Світ, Львів, 1995).  
 [6] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids **59**–**60**, 925 (1983).  
 [7] S. R. Elliot J. Non-Cryst. Solids **81**, 71 (1986).  
 [8] T. Kawaguchi, S. Maruno, K. Masui, J. Non-Cryst. Solids **97**–**98**, 1219 (1987).  
 [9] И. Д. Набитович, Я. И. Стецив, А. М. Андрейко, Р. Я. Юречко, *Кристаллография* **20**, 1260 (1975).  
 [10] T. G. Fowler, S. R. Elliot, J. Non-Cryst. Solids **53**, 43

- (1982).
- [11] E. P. O'Reilly J. Phys. C **15**, 1449 (1982).
- [12] В. В. Громов, *Электрический заряд в облученных материалах* (Энергоиздат, Москва, 1982).
- [13] Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т.* (Мир, Москва, 1982).
- [14] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsch, Phys. Rev. Lett. **37**, 1504 (1976).
- [15] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).

**THE BEHAVIOUR OF STATIONARY ELECTROCONDUCTIVITY OF AMORPHOUS MONOCHALCOGENIDE GERMANIUM THIN FILMS BY  $\gamma$ -QUANTA IRRADIATION**

I. Dutsyak, O. Mykolaychuk

*Ivan Franko Lviv State University, Chair of X-Ray metal physic  
8 Kyrylo and Mefodij Str., Lviv, UA-290005, Ukraine*

The influence of  $\gamma$ (Co<sup>60</sup>)-irradiation on the stationary electroconductivity and termopower in the amorphous monochalcogenides germanium thin films has been investigated. The radiation treatment by  $D > 10^4$  Gy leads changes of mechanisms of carrier charge transport in objects. The results of the study are interpreted on the basis Mott–Devis model and radiation stimulated defects formation.