

ВПЛИВ ГАМА–КВАНТІВ І ЕЛЕКТРОННИХ ПУЧКІВ НА ПОЛЬОВУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТА КРАЙ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ АМОΡФНИХ ПЛІВОК GeSe

І. С. Дуцяк

*Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра рентгенометалофізики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, UA-290005, Україна*

(Отримано 1 квітня 1997, в остаточному вигляді — 2 жовтня 1997)

Досліджено вплив гама- та електронного опромінювання (відповідно дозами $D \leq 10^6$ Гр і $K \leq 4.5 \cdot 10^{-6}$ Кл·см⁻²) на польову залежність електропровідності та край фундаментального поглинання аморфних плівок GeSe, отриманих методом дискретного випаровування при $T_n=293$ К. Зміни у ході польової залежності електропровідності обговорюємо в рамках моделі провідності на підставі ефекту Пула–Френкеля з урахуванням впливу заряджених дефектних центрів та внеску стрибкового механізму перенесення по локалізованих станах біля краю зони. Вимірювання оптичного поглинання свідчить, що положення і вигляд краю фундаментального поглинання залежить від виду і дози опромінювання. Після гама-опромінювання зменшується ширина оптичної щілини і збільшується ширина хвостів в енергетичній щілині. Електронне опромінювання приводить до зменшення ширини хвостів, ширина оптичної щілини не змінюється.

Ключові слова: тонкі плівки, опромінювання, доза, електропровідність, край оптичного поглинання, заряджені дефектні центри.

PACS number(s): 73.61.Jc, 78.66.Jg

I. ВСТУП

Відомо [1–3], що дія поглинутого світла, рентгеновського випромінювання, гама-квантів, нейтронів, електронів на структурно неупорядковані халькоген-вмісні напівпровідники впливає на їхню структурну організацію та електронно-дефектну підсистему.

Про фотоструктурні перетворення в аморфних плівках системи Ge-Se йшлося в працях [2–4]. Згідно з [2], фотостимульовані процеси можуть приводити як до фотопотемніння, так і фотопросвітління в цих об'єктах. Природа фотостимульованих змін в аморфних плівках GeSe, за даними [4], включає в себе і процес фотоокислення атомів Ge, насамперед у приповерхневому шарі. Зміни в основних оптичних константах (n , k) плівок α -GeSe при лазерному опромінюванні дослідили в [5]. Вплив потужності пучка гама-квантів на густину ЕПР-центрів у склоподібних сплавах Ge-Se вивчали в [6].

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) аморфних плівок GeSe вивчали в [7–9]. В [7] їх інтерпретували в рамках класичної одноцентрової моделі Френкеля–Пула, багатоцентрову модель використовували в працях [8–9]. Вплив матеріалів контактів на форму ВАХ аморфних плівок GeSe розглянуто в [9].

Однак вплив проникаючої радіації та корпускулярних електронних пучків на фізичні властивості аморфних тонкоплівкових конденсатів селенідів германію і зокрема на трансформацію як мілких, так і глибоких станів в енергетичній щілині плівок на сьо-

годні повністю ще не досліджено.

Мета роботи — дослідити вплив високоенергетичних гама-квантів та нерелятивістських електронних пучків на польову залежність електропровідності та край оптичного поглинання аморфних плівок GeSe.

II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Тонкі плівки GeSe отримували методом дискретного випаровування на кварцові підкладки у вакуумі 10^{-4} Па. Температура підкладок була 293 К. Товщини плівок для електрофізичних досліджень були 0.56, 1.24 і 1.86 мк, для оптичних — 0.25 та 1.86 мк відповідно. Площа контактів, напилених резистивно смужок з Al або Ni при формуванні сендвіч-структур, була $(0.5\text{--}1.5) \cdot 10^{-2}$ мм². Вимірювання ВАХ проводили в кріостаті при вакуумі 10^{-2} Па, прикладених електричних полях до $6 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ і $T=293$ К. Коефіцієнт оптичного поглинання розраховували за даними спектрів відбивання і пропускання в спектральній області 500–1200 нм. Окрему частину зразків опромінювали γ -квантами в охолоджуваному каналі джерела — ізотопу Co⁶⁰ (1.25 МеВ) при дозах $D=10^2\text{--}10^6$ Гр, іншу — електронним пучком у колоні електронного мікроскопа при $U=35$ КеВ і дозах $K = 7.5 \cdot 10^{-7}\text{--}4.5 \cdot 10^{-6}$ Кл·см⁻² (під час опромінювання зразки остигали до $T=100$ К).

III. РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 1 наведено залежності $\lg \sigma = f(F)$ для неопромінених, а також опромінених плівок α -GeSe. Для неопромінених плівок у вибраних координатах до значень прикладеного електричного поля $F < 4 \cdot 10^5 \text{ В см}^{-1}$ простежується лінійна ділянка залежності, що при вищих полях переходить у нелінійну, для якої характерне сповільнення росту провідності. При опроміюванні плівок α -GeSe γ -квантами дозами до 10^3 Гр відчутних змін у поведінці залежності $\lg \sigma = f(F)$ не помічено. Зі збільшенням дози опроміювання спостерігається збільшення величини провідності в області слабких полів на 0.5–1 порядок величини та збереження лінійного ходу у всьому інтервалі прикладених полів. У випадку опроміювання плівок електронним пучком при дозах $K > 2 \cdot 10^{-6} \text{ Кл см}^{-2}$ електропровідність зменшується, форма залежності $\lg \sigma = f(F)$ залишається майже такою ж, як і для неопромінених зразків.

Залежність $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$ для неопромінених і опромінених при аналогічних умовах конденсатів α -GeSe представлено на рис. 2. Як видно з рис. 2, опроміювання плівок α -GeSe γ -квантами веде до зміщення краю оптичного поглинання в довгохвильову область і зменшення нахилу кривої $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$. Водночас опроміювання плівок електронним пучком веде до збільшення нахилу цієї кривої починаючи з доз $K > 2 \cdot 10^{-6} \text{ Кл см}^{-2}$ [14].

Деякі параметри, що характеризують електропровідність та край оптичного поглинання неопромінених та опромінених плівок α -GeSe, наведено в таблиці 1.

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Відповідно до [10–12], загальну електропровідність аморфного халькогенвмісного напівпровідника в прикладених електричних полях записуємо як суму внесків зонної провідності $\{\sigma_{\text{делок}}(F)\}$, що зумовлюється вільними носіями по делокалізованих станах, і стрибкової провідності $\{\sigma_{\text{лок}}(F)\}$ по локалізованих станах біля краю рухливості (рис. 3), тобто

$$\sigma(F) = \{\sigma_{\text{делок}}(F)\} + \{\sigma_{\text{лок}}(F)\}. \quad (4.1)$$

Якщо [10–12] заряджені дефектні центри (типу C_3^+ і C_1^- центрів [13]) є центрами Пула–Френкеля, тобто емісія електронів з них (чи дірок) залежатиме від величини електричного поля, то це приведе до нового розподілу електронів як у зоні провідності, так і її “хвості”, а коли число таких заряджених центрів стає достатньо великим, то необхідно враховувати фактор екранування. Тому, згідно з [10], залежність електропровідності від поля для аморфного напівпровідника можна в загальному записати як

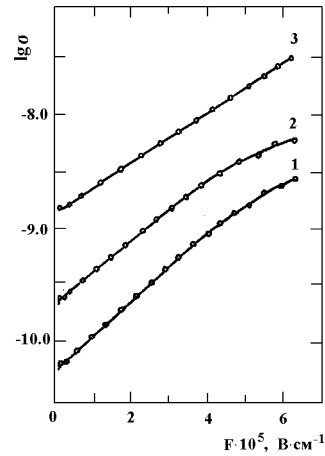


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності від прикладеного електричного поля для аморфних плівок GeSe: 1 — опромінених електронним пучком при $K = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл см}^{-2}$; 2 — неопромінених; 3 — опромінених γ -квантами при $D = 10^6 \text{ Гр}$.

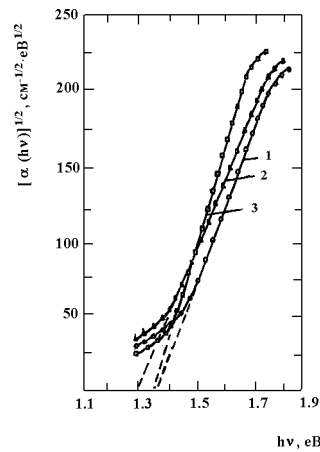


Рис. 2. Залежність $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$ для аморфних плівок GeSe: 1 — неопромінених; 2 — опромінених γ -квантами при $D = 10^6 \text{ Гр}$; 3 — опромінених електронним пучком при $K = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ Кл см}^{-2}$.

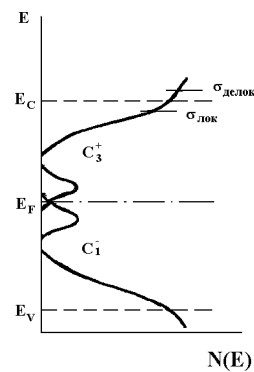


Рис. 3. Енергетична схема густини станів в аморфному халькогенвмісному напівпровіднику з зарядженими дефектними центрами типу C_3^+ і C_1^- .

$$\frac{\sigma(F)}{\sigma(0)} = \frac{1}{1+a} \left(1 + a \frac{1}{\alpha_1} \text{sh} \alpha_1 \right) \times \int_0^{\pi/2} \text{ch} \left\{ \frac{\Delta E_{sc}(F, \Theta)}{kT} \right\} \sin \Theta d\Theta, \quad (4.2)$$

де $a = \sigma_t(0)/\sigma_c(0)$ — відношення провідності по локалізованих станах у хвості зони до провідності по делокалізованих станах і $\alpha = eFR/2kT$, де R — відносна довжина стрибка між локалізованими станами в хвості, k — стала Больцмана, T — температура. $\Delta E_{sc}(F, \Theta)$ — індуковане полем пониження енергії йонізації екранованого пула-френкелівського центра і може бути обчислене через вираз для потенціальної енергії

$$E = -\frac{e^2 \exp(-r/r_o)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} - eFr \cos \Theta \quad (4.3)$$

екранованого центра в електричному полі, де r_o — радіус екранування. При умові $dE/dr = 0$ величина $\Delta E_{sc}(F, \Theta)$ визначається як

$$\Delta E_{sc}(F, \Theta) = \{r_m r_o / (r_m + r_o) + r_m\} eF \cos \Theta, \quad (4.4)$$

де r_m — координата максимуму бар'єра.

У випадку провідності тільки по делокалізованих станах ($\alpha \rightarrow 0$) основне рівняння (4.2) спрощуємо до вигляду

$$\frac{\sigma(F)}{\sigma(0)} = \int_0^{\pi/2} \text{ch} \left\{ \frac{\Delta E_{sc}(F, \Theta)}{kT} \right\} \sin \Theta d\Theta, \quad (4.5)$$

Якщо припустити, що розподіл заряджених дефектних центрів є випадковим, то довжину екранування можна пов'язати з їхньою густиною наступним чином

$$r_o = (kT_g \epsilon_r \epsilon_0 / e^2 2N^\pm)^{1/2}, \quad (4.6)$$

де N^\pm — густина заряджених дефектних центрів, T_g — температура, при якій дефектні центри утворюються (приймаємо $T_g = 293$ К).

Фундаментальний край оптичного поглинання в аморфних напівпровідниках характеризується такими областями:

– область сильного поглинання, яка включає непрямі оптичні переходи між валентною зоною і зоною провідності й описується за Тауцом [12] залежністю

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_0)^2, \quad (4.7)$$

де E_0 — ширина оптичної енергетичної щілини і B — деяка стала, що пов'язана з параметром δE (характеризує протяжність хвоста зони) згідно з [12] співвідношенням

$$B = 4\pi\sigma_{min}/nc\delta E, \quad (4.8)$$

де σ_{min} — значення темної провідності при $T \rightarrow \infty$, c — швидкість світла;

– область значень $\alpha < 10^4$ см⁻¹, де простежується експоненціальна залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючих фотонів (край Урбаха). Частотну і температурну залежність краю Урбаха емпірично описують співвідношенням

$$\alpha = \alpha_0 \exp\{h\nu - E_{opt}(T)\}/kT^*, \quad (4.9)$$

де $E_{opt}(T)$ — залежна від температури ширина оптичної щілини. Параметр $\Delta = kT^* = d(h\nu)/d(\ln\alpha)$ визначає крутизну експоненціальної області і визначається ступенем безпорядку в напівпровіднику;

– широкий хвіст поглинання нижче від експоненціальної частини краю поглинання пов'язаний з дефектними станами в напівпровіднику, що відповідає за внутрізонне поглинання. У досліджуваних плівках унаслідок їхньої малої товщини значення $\alpha < 10^2$ см⁻¹ з прямих оптичних вимірювань встановити не вдалося.

Ми використали рівняння (4.2) і (4.5) для розрахунку залежностей $\lg\sigma = f(F)$ (рис. 2) неопромінених і опромінених плівок α -GeSe. Значення діелектричної проникності приймали $\epsilon_r = 8$ згідно з даними праць [7, 8]. Як показує порівняння розрахункових та експериментальних даних, залежність електропровідності від поля неопромінених і опромінених електронним пучком плівок добре описує рівняння (4.5) при значенні $r_o = 25$ Å для неопромінених плівок і $r_o = 32$ Å для плівок, опромінених електронним пучком. Для опромінених γ -квантами ($D = 10^6$ Гр) плівок крива $\lg\sigma = f(F)$ задовільно описується рівнянням (4.2), яке враховує участь у провідності локалізованих станів у хвості зони провідності ($a \neq 0$) при значеннях параметрів $a=0,15$, $r_o=20$ Å, $R=25$ Å. Концентрація заряджених дефектних центрів, обчислена згідно з (5.6) для досліджених зразків, наведена в таблиці 1.

Таким чином, з електрофізичних вимірювань можна зробити висновок, що в опромінених γ -квантами плівках α -GeSe у порівнянні з неопроміненими зразками простежується радіаційно-індуковане дефектоутворення і збільшення внеску в загальну провідність локалізованих станів у хвості зони провідності. При опромінюванні електронним пучком спостерігається лише деяке зменшення концентрації дефектних центрів.

Вид і доза опромінювання	ΔE_{σ} (eV)	E_0 (eV)	B^{-1} см eV ⁻¹	Δ (eV)	$N_{\text{см}}^{+}$ (см ⁻³)
—	0.58	1.37	$2.04 \cdot 10^{-3}$	0.091	$1.8 \cdot 10^{18}$
γ -кванти, $D = 10^6$ Гр	0.55	1.30	$2.22 \cdot 10^{-3}$	0.097	$2.8 \cdot 10^{18}$
e^{-} -пучок, $K = 4, 5 \cdot 10^{-6}$ лсм ⁻²	0.61	1.36	$1.54 \cdot 10^{-3}$	0.068	$1.1 \cdot 10^{18}$

Таблиця 1. Значення параметрів, обчислених з даних електрофізичних та оптичних вимірювань для неопромінених і опромінених плівок α -GeSe.

Як свідчить аналіз даних з вивчення впливу опромінювання на край оптичного поглинання плівок α -GeSe, при γ -опромінуванні помітна тенденція до зменшення ширини оптичної щілини та збільшення поглинання в області експоненціальної ділянки, а при електронному опромінуванні форма краю впорядковується без суттєвої зміни в значенні E_0 (див. таблицю 1). Згідно з [12], зростання ступеня невідповідності аморфного напівпровідника приводить до збільшення ширини хвостів зон, а також може приводити до зменшення E_0 . Це простежується для плівок α -GeSe, опромінених γ -квантами, і не суперечить результатам електрофізичних вимірювань, які вказують на участь у провідності (при високих полях) локалізованих станів у хвості зони. Для зразків, опромінених електронним пучком, характерним є зменшення параметра Δ , що свідчить про зменшення “ширини” хвоста і теж не розбігається з даними електрофізичних вимірювань.

З іншого боку, якщо заряджені дефектні центри розглядати як джерело внутрішніх статичних електричних полів, то зміна їхньої концентрації повинна привести до змін поглинання на експоненціальній ділянці краю [12], що й виявлено експериментально.

Відзначимо, що на сьогодні є два загальні погляди на структуру плівок α -GeSe: більшість дослідників схильються до моделі тетраедричного оточення атомів у ближній координації з координацією атомів Ge-4 і Se-2; інші віддають перевагу моделі “3-3”. Однак не заперечується можливість існування в аморфних матрицях GeSe мікролокальних областей з певною кількістю гомополярних (“неправильних”) зв’язків типу (-Se-Se-Se-), (-Ge-Ge-Ge-). Згідно з даними праці [15], для системи Ge-Se середні значення мольних енергій зв’язку в послідовності Ge-Ge, Ge-Se, Se-Se є 185, 225 і 225 КДж моль⁻¹.

На підставі припущення про “неправильні” між-атомні зв’язки з аналізу значень відносних енергій зв’язку в плівках α -GeSe отримані дані можна по-

яснити процесами локальних структурних змін унаслідок деструкційно-полімеризаційних перетворень, що можуть мати місце під час опромінювання.

Незмінність польової залежності електропровідності, форми і положення краю оптичного поглинання конденсатів α -GeSe, які простежуються при дозах опромінювання електронним пучком $K < 1.7 \cdot 10^{-6}$ Кл см⁻² і γ -квантами до значень $D < 10^4$ Гр, можна пов’язати з тенденцією зразків до електронно-діркових процесів перезарядки глибоких дефектних центрів на ланцюжкових атомах халькогену без розриву і переключення хемічних зв’язків. При $K > 1.7 \cdot 10^{-6}$ Кл см⁻² кількість поглинутої енергії стає достатньою для розриву найслабших зв’язків Ge-Ge і утворення нових, більш сильних, Ge-Se, а також сприяє збільшенню жорсткості атомних каркасів (впорядкування за довжинами зв’язків і валентними кутами). Це спричинює формування більш стабільного структурного стану, а мікроструктурне доупорядкування конденсатів приводить до зменшення кількості власних дефектних центрів типу C_1^- і C_3^+ .

Водночас унаслідок γ -опромінювання дозами $D > 10^4$ Гр зростає ймовірність розриву гетерополярних зв’язків типу Ge-Se і утворення нових щодо рівноважних дефектних центрів типу C_1^- і C_3^+ .

V. ВИСНОВКИ

Загальний висновок проведеного дослідження можна вважати таким: при γ -опромінуванні зростають концентрація заряджених дефектних центрів і електрична активність локалізованих станів у хвості зони провідності, з’являється “розмиття” краю Урбаха; а при електронному опромінуванні помітне зменшення концентрації заряджених дефектних центрів щодо рівноважних (власних) і деяке впорядкування форми краю оптичного поглинання.

- [1] К. К. Шварц, Ю. А. Эжманис, *Диэлектрические материалы: радиационные процессы и радиационная стойкость* (Зинатне, Рига, 1989).
- [2] *Несеребрянные фотографические процессы*, под ред. А. Л. Картужанского, Химия, Ленинград, (1984).
- [3] S. R. Elliot, *J. Non-Cryst. Solids* **81**, 71 (1986).
- [4] B. Schroeter, M. Abraham, E. Broese, P. Weissbrodt, N. Melcher, *Surface and Interface Analysis* **14**, 835 (1989).
- [5] Ф. Зибер, П. Зюптиц, Г. Либман, К. Себастьян, *Письма журн. тех. физ.* **6**, 250 (1980).
- [6] B. V. Andreev, Yu. N. Kostubov, V. V. Gromov, *Phys. Lett. A* **152**, 293 (1991).
- [7] R. Tsu, W. Howard, L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 380 (1970).
- [8] L. Fritzsche, W. Bobe, *Phys. Status Solidi B* **58**, K49 (1973).
- [9] B. Fromm, W. Paul, W. Teubner, *Thin Solid Films* **59**, 337 (1979).
- [10] H. Kahnt, F. Schirrmeister, *Phys. Status Solidi B* **115**, 171 (1983).
- [11] H. Kahnt, Feltz, *Thin Solid Films* **150**, 135 (1987).
- [12] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline materials* (Clarendon, Oxford, 1979).
- [13] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1504 (1976).
- [14] И. С. Дуцяк, А. З. Павлышин, И. В. Китык, В. А. Ювженко, *Журн. тех. физ.* **66**, 186 (1996).
- [15] А. Фельц, *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (Мир, Москва, 1986).

THE INFLUENCE OF GAMMA-QUANTA AND ELECTRON-BEAM IRRADIATION ON THE ELECTRIC FIELD DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY AND OPTICAL ABSORPTION EDGE IN AMORPHOUS GeSe FILMS

I. Dutsyak

*Ivan Franko Lviv State University, Chair of X-Ray Metal Physics
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA-290005, Ukraine*

The influence of gamma and electron irradiation (at the doses of $D \leq 10^6$ Gy and $K \leq 4.5 \cdot 10^{-6}$ C·cm⁻² respectively) on the electric field dependence of conductivity and fundamental absorption edge in amorphous GeSe films obtained by means of the technique of flash evaporation at $T_s=293$ K has been investigated. The differences in the shape of the field dependence of conductivity after irradiation are discussed in terms of the conductivity model with takes into account the Pool-Frenkel effect with charge defect centres and hopping contribution from charge transport via localized states at the band edges. Optical absorption measurements showed that the fundamental absorption edge is a function of both irradiation kinds and its doses. After gamma irradiation the optical gap decreased and the width of the band tails increased. The electron irradiation leads to a decrease of the band tails and the optical gap is unchanged.