ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 1 (1998) с. 109–113

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No 1 (1998) p. 109–113

# ВПЛИВ ГАМА–КВАНТІВ І ЕЛЕКТРОННИХ ПУЧКІВ НА ПОЛЬОВУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТИ ТА КРАЙ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ АМОРФНИХ ПЛІВОК GeSe

І. С. Дуцяк
*Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра рентґенометалофізики, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, UA–290005, Україна*

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

Досліджено вплив ґама- та електронного опромінювання (відповідно дозами $D \leq 10^6$ Ґр і $K \leq 4.5 \cdot 10^{-6}$ К·см$^{-2}$) на польову залежність електропровідности та край фундаментального поглинання аморфних плівок GeSe, отриманих методом дискретного випаровування при $T_п$=293 К. Зміни у ході польової залежности електропровідности обговорюємо в рамках моделі провідности 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 ґама–опромінювання зменшується ширина оптичної щілини і збільшується ширина хвостів в енерґетичній 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, рентґенівського випромінювання, ґама–квантів, нейтронів, електронів на структурно невпорядковані халькоґенвмісні 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 $\alpha$-GeSe при лазерному опромінюванні дослідили в [5]. Вплив потужности пучка ґама–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 матеріялів контактів на форму ВАХ аморфних плівок GeSe розглянуто в [9].

Однак вплив проникаючої радіяції та корпускулярних електронних пучків на фізичні властивості аморфних тонкоплівкових конденсатів селенідів ґерманію і зокрема на трансформацію як мілких, так і глибоких станів в енерґетичній щілині плівок на сьогодні повністю ще не досліджено.

Мета роботи — дослідити вплив високоенерґетичних ґама–квантів та нерелятивістських електронних пучків на польову залежність електропровідности 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 (0.5–1.5)$\cdot 10^{-2}$ мм$^2$. 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 $\gamma$–квантами в охолоджуваному каналі джерела — ізотопу Co$^{60}$ (1.25 MeB) при дозах $D$=$10^2$–$10^6$ Ґр, іншу — електронним пучком у колоні електронного мікроскопа при $U$=35 КеВ і дозах $K = 7.5 \cdot 10^{-7}$–$4.5 \cdot 10^{-6}$ 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 $\alpha$-GeSe. Для неопромінених плівок у вибраних координатах до значень прикладеного електричного поля $F < 4 \cdot 10$В см$^{-1}$ простежується лінійна ділянка залежности, що при вищих полях переходить у нелінійну, для якої характерне сповільнення росту провідности. При опромінюванні плівок $\alpha$-GeSe $\gamma$–квантами дозами до $10^3$ Ґр відчутних змін у поведінці залежности lg$\sigma = f(F)$ не помічено. Зі збільшенням дози опромінювання спостерігається збільшення величини провідности в області слабких полів на 0.5–1 порядок величини та збереження лінійного ходу у всьому інтервалі прикладених полів. У випадку опромінювання плівок електронним пучком при дозах $K > 2 \cdot 10^{-6}$Кл см$^{-2}$ електропровідність зменшується, форма залежности 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 $\alpha$-GeSe представлено на рис. 2. Як видно з рис. 2, опромінювання плівок $\alpha$-GeSe $\gamma$–квантами веде до зміщення краю оптичного поглинання в довгохвильову область і зменшення нахилу кривої $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$. Водночас опромінювання плівок електронним пучком веде до збільшення нахилу цієї кривої починаючи з доз $K > 2 \cdot 10^{-6}$Кл см$^{-2}$ [14].

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

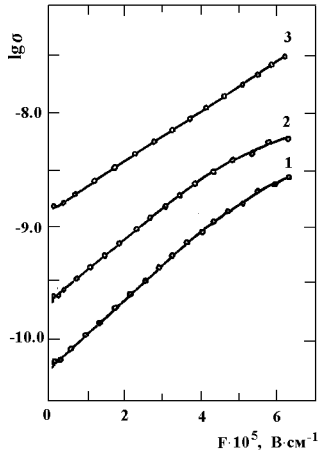


Рис. 1. Залежність питомої електропровідности від прикладеного електричного поля для аморфних плівок GeSe: 1 — опромінених електронним пучком при $K = 4.5 \cdot 10^{-6}$ Кл см$^{-2}$; 2 — неопромінених; 3 — опромінених $\gamma$–квантами при $D = 10^6$ Ґр.

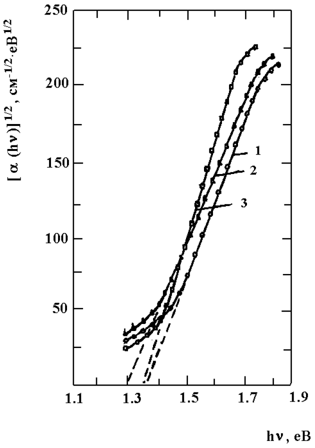


Рис. 2. Залежність $\{\alpha(h\nu)\}^{1/2} = f(h\nu)$ для аморфних плівок GeSe: 1 — неопромінених; 2 — опромінених $\gamma$–квантами при $D = 10^6$ Ґр; 3 — опромінених електронним пучком при $K = 4.5 \cdot 10^{-6}$ Кл см$^{-2}$.

## IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

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

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

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 провідности, так і її "хвості", а коли число таких заряджених центрів стає достатньо великим, то необхідно враховувати фактор екранування. Тому, згідно з [10], залежність електропровідности від поля для аморфного напівпровідника можна в загальному записати як

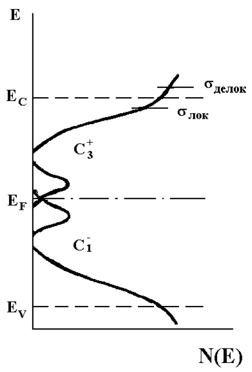


Рис. 3. Енерґетична схема густини станів в аморфному халькоґенвмісному напівпровіднику з зарядженими дефектними центрами типу $C_3^+$ і $C_1^-$.

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

де $a = \sigma_t(0)/\sigma_c(0)$ — відношення провідности по локалізованих станах у хвості зони до провідности 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 енерґії йонізації екранованого пула–френкелівського центра і може бути обчислене через вираз для потенціяльної енерґії

$$E = -\frac{e^2\exp(-r/r_o)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} - eFr\cos\Theta \qquad (4.3)$$

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

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

де $r_m$ — координата максимуму бар'єра.

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

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

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

$$r_o = (kT_g\varepsilon_r\varepsilon_0/e^2 2N^{\pm})^{1/2}, \qquad (4.6)$$

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 провідности й описується за Тауцом [12] залежністю

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

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

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

де $\sigma_{min}$ — значення темнової провідности при $T \to \infty$, $c$ — швидкість світла;

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

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

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

– широкий хвіст поглинання нижче від експоненціяльної 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 $\alpha$-GeSe. Значення діелектричної проникности приймали $\varepsilon_r = 8$ згідно з даними праць [7, 8]. Як показує порівняння розрахункових та експериментальних даних, залежність електропровідности від поля неопромінених і опромінених електронним пучком плівок добре описує рівняння (4.5) при значенні $r_0 = 25$ Å для неопромінених плівок і $r_0 = 32$ Å для плівок, опромінених електронним пучком. Для опромінених $\gamma$–квантами ($D = 10^6$ Ґр) плівок крива $\lg\sigma = f(F)$ задовільно описується рівнянням (4.2), яке враховує участь у провідності локалізованих станів у хвості зони провідности (а $\neq 0$) при значеннях параметрів а=0,15, $r_0$=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 $\gamma$–квантами плівках $\alpha$-GeSe у порівнянні з неопроміненими зразками простежується радіяційно–індуковане дефектоутворення і збільшення внеску в загальну провідність локалізованих станів у хвості зони провідности. При опромінюванні електронним пучком спостерігається лише деяке зменшення концентрації дефектних центрів.

| Вид і доза опромінювання | $\Delta E_\sigma$ (еВ) | $E_0$ (еВ) | $B^{-1}$ см еВ$^{-1}$ | $\Delta$ (еВ) | $N_-^+$ (см$^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| — | 0.58 | 1.37 | $2.04 \cdot 10^{-3}$ | 0.091 | $1.8 \cdot 10^{18}$ |
| $\gamma$-кванти, $D = 10^6$ Ґр | 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 $\alpha$-GeSe.

Як свідчить аналіз даних з вивчення впливу опромінювання на край оптичного поглинання плівок $\alpha$-GeSe, при $\gamma$–опромінюванні помітна тенденція до зменшення ширини оптичної щілини та збільшення поглинання в області експоненціяльної ділянки, а при електронному опромінюванні форма краю впорядковується без суттєвої зміни в значенні $E_0$ (див. таблицю 1). Згідно з [12], зростання ступеня невпорядкованости аморфного напівпровідника приводить до збільшення ширини хвостів зон, а також може приводити до зменшення $E_0$. Це простежується для плівок $\alpha$-GeSe, опромінених $\gamma$–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 $\Delta$, 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 експоненціяльній ділянці краю [12], що й виявлено експериментально.

Відзначимо, що на сьогодні є два загальні погляди на структуру плівок $\alpha$-GeSe: більшість дослідників схиляються 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 енерґій зв'язку в послідовності Ge–Ge, Ge–Se, Se–Se є 185, 225 і 225 КДж моль$^{-1}$.

На підставі припущення про "неправильні" міжатомні зв'язки з аналізу значень відносних енерґій зв'язку в плівках $\alpha$-GeSe отримані дані можна пояснити процесами локальних структурних змін унаслідок деструкційно–полімеризаційних перетворень, що можуть мати місце під час опромінювання.

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

Водночас унаслідок $\gamma$–опромінювання дозами $D > 10^4$ Ґр 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 $\gamma$–опромінюванні зростають концентрація заряджених дефектних центрів і електрична активність локалізованих станів у хвості зони провідности, з'являється "розмиття" краю Урбаха; а при електронному опромінюванні помітне зменшення концентрації заряджених дефектних центрів щодо рівноважних (власних) і деяке впорядкування форми краю оптичного поглинання.

[1] К. К. Шварц, Ю. А. Экманис, *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. Kostrubov, V. V. Gromov, Phys. Lett. A **152**, 293 (1991).
[7] R. Tsu, W. Howard, L. Esaki, Appl. Phys. Lett. **16**, 380 (1970).
[8] L. Fritzsch, 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. Павлышын, 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.