

Я.В. Грицище¹, В.Ю. Лоя¹, М.І. Козак², І.І. Чичура², А.М. Соломон¹,
В.М. Красилицець¹

Електрофізичні властивості модифікованих індієм тонких плівки $As_2(S, Se)_3$

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, м. Ужгород, 88017, Україна,
e-mail: grytsyshche@ukr.net

²Ужгородський національний університет, вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, Україна

Проведено електрофізичні дослідження модифікованих індієм тонких плівок на основі склоподібних As_2S_3 та As_2Se_3 . Визначено енергію активації та виявлено фотоелектричну пам'ять у досліджуваних зразках.

Ключові слова: халькогенідні стекла, енергія активації, модифікація, тонкі плівки, фотопровідність.

Стаття постуила до редакції 18.07.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) відомі як фоточутливі матеріали, а також як такі, що мають свої унікальні фізико-хімічні властивості [1, 2]. Стекла As_2S_3 та As_2Se_3 відповідають стехіометричним кристалам і в той же час є досить стійкими в скловидному стані. Вони добре досліджені з точки зору фізики і хімії скла, але до того ж є перспективними для застосування у виготовленні пристроїв запису інформації та ін. як базові матеріали з використанням модифікації багатьма елементами. Модифікування As_2S_3 та As_2Se_3 впливає не тільки на оптичні, але й на електрофізичні властивості в зв'язку із атомно-структурними та електронно-структурними змінами. У напівпровідниковій матриці проходить формування нанорозмірних кластерних утворень за рахунок включення атомів модифікатора. В роботі [3] було припущено, що домішка (модифікатор) може або руйнувати частину відокремлених зв'язків одного знаку, або формувати частину заряду, який компенсується зарядом протилежного знака. З таких міркувань енергія активації може збільшуватися або зменшуватися в залежності від концентрації модифікатора.

В даній роботі в якості модифікатора нами вибрано індію. Це пов'язано з цікавими властивостями ХСН+Іп, про що відмічено в [4].

І. Експериментальна методика та розрахунки

Леговані індієм плівки As_2S_3 та As_2Se_3 одержували термічним вакуумним випаровуванням на модернізованій вакуумній установці ВУП-4. Випаровувачем використовували комірки Кнудсена, що були виготовлені із танталової фольги з урахуванням специфіки випаровування даних компонентів. Випаровування проводили при температурі 1050 - 1100 К при залишковому тиску 10^{-4} Па на підкладки із плавленого кварцу при швидкості осадження 3-5 нм/с. Дані швидкості відповідають швидкостям, при яких не проходить дисоціація осаджуваних матеріалів [5]. Ефузійні комірки забезпечували випаровування та збереження стехіометрії вихідного матеріалу і плівок. За рахунок зміни постійних керуючих параметрів (температури випаровування, швидкості конденсації) створювався необхідний потік модифікуючої компоненти Іп та $As_2(S, Se)_3$. Випаровувачі такого типу забезпечують високу стабільність швидкості росту плівки, оптичну якість поверхні, виключають викидання мікрочастинок. Концентрації індію в системах As-S-Ip та As-Se-Ip вибирали в області склоутворення згідно [6].

З метою вивчення електрофізичних властивостей плівок створено функціональні структури "метал-плівка-метал". В якості металічних контактів певної

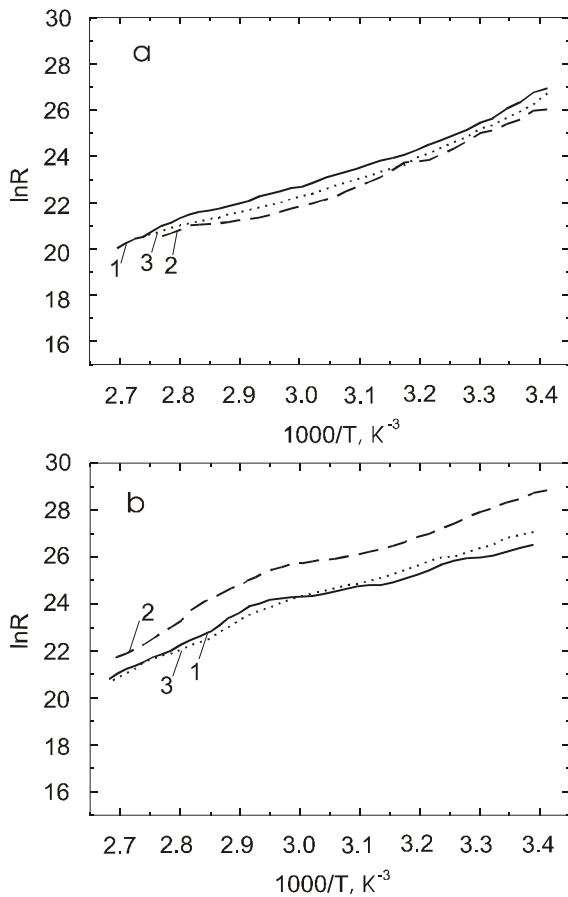


Fig. 1. Dependence $\ln R$ on $1000/T$ for: a – $\text{As}_2\text{Se}_3:\text{In}$ (1 – 1%, 2 – 2%, 3 – 3%); b – $\text{As}_2\text{S}_3:\text{In}$ (1 – 1%, 2 – 2%, 3 – 3%).

конфігурації використовували осаджений у вакуумі алюміній. Основна вимога до контактів: омичність, відсутність хімічної взаємодії з плівкою, механічна стійкість. Електрофізичні дослідження в інтервалі 293 – 373 К проводили методом безпосереднього вимірювання струму на еталонному опорі R_e , підключеного послідовно зі зразком. Досліджуваний зразок закріплювали на столику з нагрівником і поміщували в кріостат при залишковому тиску до $2 \cdot 10^{-2}$ Па.

Згідно зонної структури напівпровідників для них характерна наявність повністю заповненої валентної зони, відокремленої від зони провідності енергетичним проміжком в декілька електронвольтів (забороненою зоною). Халькогенідні стекла системи As – S(Se) є слабвираженими напівпровідниками. Носії зарядів визначаються лише локалізованими станами в забороненій зоні. Таким чином, у даних напівпровідниках не може бути провідності, якщо в них не внести додаткових носіїв. Носії можна або генерувати усередині напівпровідника (процеси, обмежені об'ємом), або інjektувати в нього з металевого електроду (процеси, обмежені інжекцією).

Для всіх досліджуваних складів залежність опору від температури описується виразом [7]:

$$R = R_0 \exp(-E_a / kT), \quad (1)$$

де R – досліджуваний опір, R_0 – коефіцієнт

пропорційності, E_a – енергія активації, k – стала Больцмана, T – температура.

Прологарифмувавши вираз (1), отримаємо:

$$\ln R = \ln R_0 - E_a / kT, \quad (2)$$

На основі формули (2) будемо графік залежності $\ln R = f(1000/T)$ а за тангенсом кута нахилу визначаємо енергію активації $E_a = 2k \tan a$, де a – кут нахилу лінії на графіку.

Одержані залежності опору струму від температури досліджуваних плівок показано на рис.1.

Енергія активації, визначена за тангенсом кута нахилу $\ln R = f(1000/T)$ показана в таблиці 1.

Як видно з таблиці 1, легування трисульфиду та

Table 1
The energy of activation As_2S_3 and As_2Se_3 depending on the Indium concentration

Films	Concentration of indium, at. %	Energy of activation, eV
As_2S_3	–	1,82
$\text{As}_2\text{S}_3+\text{In}$	1	1,60
$\text{As}_2\text{S}_3+\text{In}$	2	1,59
$\text{As}_2\text{S}_3+\text{In}$	3	1,53
As_2Se_3	–	1,51
$\text{As}_2\text{Se}_3+\text{In}$	1	1,50
$\text{As}_2\text{Se}_3+\text{In}$	2	1,49
$\text{As}_2\text{Se}_3+\text{In}$	3	1,47

триселеніду арсену індієм приводить до зменшення енергії активації.

Дослідження фоточутливості плівок проводили, порівнюючи значення струмів без засвічування та із засвічуванням білим світлом, тобто визначався темновий струм та струм при засвітці, що показано на рис. 2. Для пояснення фотоіндукованих змін використовували електронний механізм. Згідно з цим механізмом фотоіндуковані зміни обумовлюються процесами локалізації носіїв заряду на дефектних рівнях, що знаходяться в забороненій зоні. Такі стани локалізації носіїв заряду мають місце як в тонких шарах, так і в монолітних зразках халькогенідів та пов'язані із «заморожуванням» при охолодженні розплаву координаційних дефектів типу D^+ , D^- [8]. При освітленні халькогеніду світлом в області краю фундаментального поглинання генеруються вільні носії. Частина із них рекомбінує, частина локалізується на відповідних центрах і залишається там доти, поки їх енергія не стане достатньою для подолання бар'єру і переходу у зону провідності. Локалізація носіїв на дефектних центрах може викликати деяке часткове впорядкування структури скла. Припинення освітленості не викликає значне зменшення концентрації захоплених носіїв, оскільки, з одного боку вони просторово розділені і ймовірність рекомбінації дуже мала; з іншого боку, делокалізація не відбувається у зв'язку із значним енергетичним бар'єром, що відділяє їх від відповідних зон. Виходячи із таких міркувань можна пояснити фотоелектричну пам'ять у тонких плівках $\text{As}_2\text{S}_3+\text{In}$. Цей тип пам'яті у плівках проявляється при дослідженнях фоточутливості, а саме у тому, що різні

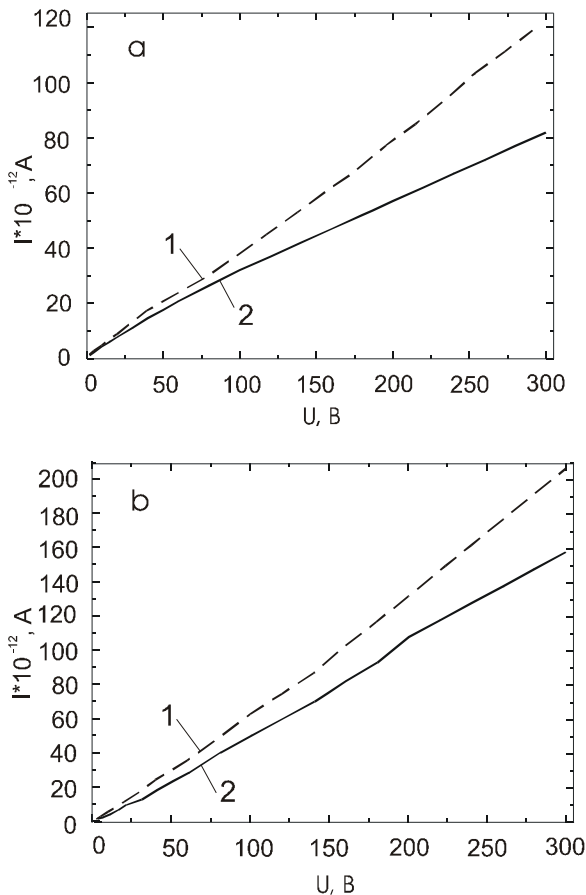


Fig. 2. Current-voltage characteristics of As_2Se_3 films: a - unmodified, b - modified by indium; 1 - current under illumination by white light, 2 - current without illumination.

значення провідності при освітленні зразків і при їх затемненні встановлюється не миттєво, а з певним часом релаксації. Цей час релаксації імовірно пояснюється накопиченням заряду на дефектних рівнях та на межі розділення структурних зон у плівках $As_2(S,Se)_3+In$.

Висновки

Проведено дослідження температурної залежності електричного опору плівок $As_2(S,Se)_3+In$ та визначено їх енергії активації. Показано, що при збільшенні концентрації In в $As_2(S,Se)_3$ енергія активації зменшується.

Досліджено вольт-амперні характеристики плівок $As_2(S,Se)_3+In$ та виявлено їх чутливість до світла.

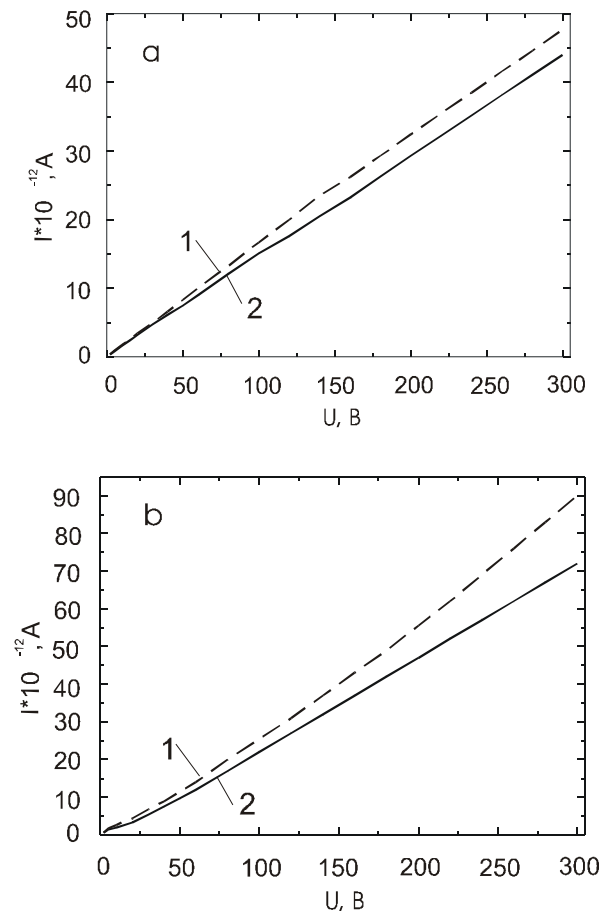


Fig. 3. Current-voltage characteristics of As_2S_3 films: a - unmodified, b - modified by indium; 1 - current under illumination by white light, 2 - current without illumination.

Виявлено, що при освітленні блим світлом відбуваються реверсивні фотоіндуковані зміни у плівках $As_2(S,Se)_3$ модифікованих In .

Грицище Я.В. – аспірант;

Лоя В.Ю. - старший науковий співробітник, кандидат технічних наук;

Чичура І.І. – інженер 2 категорії кафедри приладобудування;

Козак М.І. - інженер кафедри прикладної фізики;

Соломон А.М. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;

Красилинець В.М. – науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

- [1] К.К. Shvarc, Fizika opticheskoy zapisi v dijelektrikah i poluprovodnikah (Zinatne, Riga, 1986).
- [2] Jelektronnye javlenija v hal'kogenidnyh stekloobraznyh poluprovodnikah, pod redakciej
- [3] K.D. Cjendina (Nauka, SPb., 1996).
- [4] V. Tmova, I. Furar, D. Lezal, J. Non-Cryst. Solids, 353, 1311(2007).
- [5] T.F. Mazec, N.N. Smirnova, Je.A. Smorgonskaja, V.K. Tihomirov, PZhTF 18(13), 46 (1992).
- [6] V.M. Zhiharev, V.Ju. Loja, A.M. Solomon, Ja.V. Gricishhe, Naukovij visnik UzhNU. Serija Fizika (37), 89 (2015).
- [7] G.Z. Vinogradova, Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesija v hal'kogenidnyh sistemah (Nauka, Moskva, 1984).

- [8] A. Kolobov, S.R. Elliott, *Advances in Physics*, 44:5, 684 (1991).
[9] K. Dhimakawa, A. Kolobov, S.R. Elliott, *Advances in Physics*, 44:6, 588 (1995).

I.V. Grytsyshche¹, V.Yu. Loya¹, M.I. Kozak², I.I. Chichura², A.M. Solomon¹,
V.M. Krasilinets¹

Electrophysical Properties of Indium Doped As₂(S, Se)₃ thin Films

¹*Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., 21 Universytetska Str., Uzhhorod, 88017, Ukraine,
E-mail: grytsyshche@ukr.net*

²*Uzhhorod National University, 46 Pidhirna Str., Uzhhorod, 88000, Ukraine*

The electrical studies of In-doped thin films based glassy As₂S₃ and As₂Se₃, determined the energy of activation, the analysis of photovoltaic memory samples.

Keywords: chalcogenide glasses, energy activation, modification, thin films.