

03.06.08

## Влияние легирующей добавки на диэлектрические свойства модифицированного $\text{As}_2\text{Se}_3$

© Р.А. Кастро, Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: recastro@fromru.com

(Поступила в Редакцию 28 июня 2010 г.)

Представлены результаты сравнительного анализа особенностей дисперсии составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для чистых и легированных висмутом тонких слоев аморфного триселенида мышьяка. Установлена корреляция между экспериментальными данными и теоретическими расчетами аналогичных характеристик, полученных в предыдущих работах. Обсуждаются механизмы наблюдаемых эффектов.

Работа поддержана проектом № 02.740.11.0544 Федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ Министерства образования и науки РФ.

Исследования влияния примесей на физические свойства халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников (ХСП) являются перспективными как с точки зрения практической применимости данных составов в различных областях электроники, так и с точки зрения изучения их внутренней структуры. Большой интерес к этим исследованиям связан, в частности, с возможностью получения полупроводниковых материалов с  $p$ - и  $n$ -типом проводимости и, как следствие, конструирования гомогенных  $p$ - $n$ -переходов на их основе [1]. Именно этим обусловлено появившееся в последнее время большое количество работ, посвященных изучению явлений электропроводности и диэлектрических процессов, происходящих в данных полупроводниках [2–6].

Так, в частности, в [4] проводился сравнительный анализ дисперсии составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) чистых и легированных висмутом (20 at.%) модифицированных слоев триселенида мышьяка, рассчитанных на основе релаксационных кривых поляризационного тока, измеренных при различных значениях напряженности прикладываемого электрического поля по методике, предложенной в [7]. В результате проведенных вычислений было обнаружено значительное влияние примеси Bi на характер частотных зависимостей  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  данных составов, что связывалось с образованием в легированных образцах микронеоднородных областей с повышенной координацией атомов (кластеров), т.е. со структурой, отличающейся от исходного соединения [1–3].

Предлагаемая работа является продолжением исследований, начатых в этом направлении. Сравнительный анализ диэлектрических свойств чистых и легированных висмутом модифицированных пленок триселенида мышьяка проводился путем изучения дисперсии диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах.

Конденсаторные структуры  $\text{Al}-\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})_x-\text{Al}$  ( $x = 0, 10 \text{ at.}\%$ ), используемые для диэлектрических

измерений, изготавливались методом высокочастотного распыления (модифицирования) [4]. Толщина слоев  $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})_x$  была порядка  $\sim 1.0 \mu\text{m}$ , а площадь перекрытия электродов  $\sim 14.0 \text{ mm}^2$ .

Измерения температурно-частотных зависимостей составляющих комплексной диэлектрической проницаемости слоев  $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})_x$  были выполнены в частотном интервале  $7.5 \cdot 10^{-3} - 10^5 \text{ Hz}$  на спектрометре „Concept-41“ фирмы Novocontrol Technologies, предназначенном для исследования диэлектрических и электропроводящих свойств материалов в широком диапазоне частот и температур. Установка состоит из частотного анализатора импеданса ALPHA ANB, измерительной ячейки, устройства термостатирования Novocool Cryosystem, сосуда дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота, а также системы автоматического сбора данных с компьютерным интерфейсом. Температура исследуемых образцов  $T$  менялась в пределах 233–343 K, а напряжение, подаваемое на них, составляло 0.1 V.

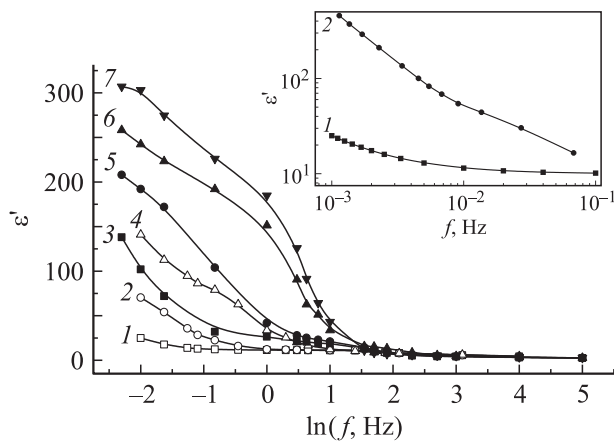
Экспериментальные кривые  $\epsilon'(f)$  для обоих составов, измеренные при разных  $T$ , представлены на рис. 1. Там же на вставке приведены частотные зависимости вещественной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости для  $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})_x$  ( $x = 0, 20 \text{ at.}\%$ ), полученные перерасчетом релаксационных кривых поляризационного тока в [4]. Как следует из графиков, данные теоретических вычислений и экспериментальные зависимости  $\epsilon'(f)$  в инфракранизочастотной (ИНЧ) области  $f \sim 10^{-3} - 1 \text{ Hz}$  при одних и тех же параметрах ( $E = 10^3 \text{ V/cm}$  и  $T = 293 \text{ K}$ ) по крайней мере качественно совпадают друг с другом. С уменьшением частоты наблюдается существенное изменение величины диэлектрической проницаемости. Помимо этого при переходе от чистых к легированным образцам и в том и в другом случае происходит значительное увеличение  $\epsilon'$  (на порядок и более).

По всей видимости, в этом случае мы имеем дело с приэлектродными эффектами. Известно, что в

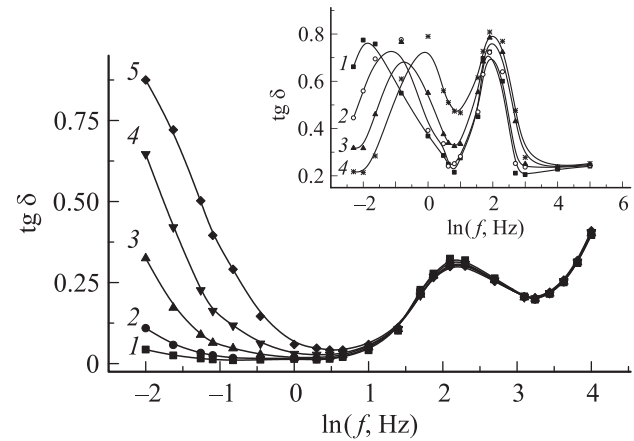
сандвич-структурах на основе некоторых высокоомных полупроводников [8,9] и, в частности, ХСП системы As–Se [10] при приложении к ним постоянного электрического поля перенос инжектированного в образец заряда происходит с помощью прыжкового механизма по глубоким уровням захвата в запрещенной зоне. Вследствие этого на границе с анодом существует энергетический барьер, возникающий из-за разности энергии сродства электрона к локальному центру и работы выхода металла анода, что приводит к накоплению значительного заряда около последнего.

В нашем случае при уменьшении частоты прикладываемого электрического поля, особенно в ИНЧ-области, мы имеем дело с тем же явлением, что и приводит к увеличению пространственного заряда, росту поляризационных эффектов и, как следствие, значительному изменению величины вещественной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости. Возрастание же  $\epsilon'$  на порядок при переходе от  $As_2Se_3$  к  $As_2Se_3(Bi)$  связано с изменением внутренней структуры исходного соединения при введении легирующей добавки (т. е. с появлением кластеров, которые упоминались выше) как в объемных областях, так и при контактных слоях экспериментальных образцов [10].

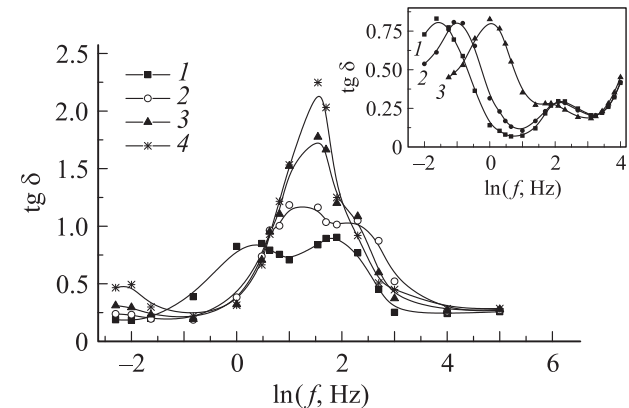
Анализируя особенности зависимости  $\epsilon'(f)$  для  $f > 10$  Hz для обоих составов (рис. 1), можно отметить существенное уменьшение влияния температуры и значительное ослабление дисперсии диэлектрической проницаемости в низкочастотной (НЧ) области. Последний фактор также коррелирует с результатами предыдущих исследований. Известно, что в интервале  $f = 10 - 10^9$  Hz вещественная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости различных ХСП обнаруживает слабую зависимость от частоты [11], что обусловлено большими значениями времен релаксации, связанными с малой подвижностью носителей зарядов (НЗ) в этих полупроводниках.



**Рис. 1.** Дисперсия диэлектрической проницаемости для  $As_2Se_3$  (1, 2, 4) и  $As_2Se_3(Bi)_x$ ,  $x = 10$  at.% (3, 5–7).  $T, K$ : 1, 5 — 293, 2 — 313, 3 — 273, 4, 7 — 343, 6 — 323. На вставке — кривые  $\epsilon'(f)$  для  $As_2Se_3$  (1) и  $As_2Se_3(Bi)_x$ ,  $x = 20$  at.% (2),  $T = 293$  K,  $E = 10^3$  V/cm [4].



**Рис. 2.** Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в беспримесных образцах.  $T, K$ : 1 — 253, 2 — 263, 3 — 273, 4 — 283, 5 — 293. На вставке — кривые  $tg\delta(f)$  для легированных составов.  $T, K$ : 1 — 263, 2 — 273, 3 — 283, 4 — 293.



**Рис. 3.** Кривые  $tg\delta(f)$  для  $As_2Se_3(Bi)$  при различных температурах.  $T, K$ : 1 — 303, 2 — 323, 3 — 333, 4 — 343. На вставке — дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь для  $As_2Se_3$ :  $T, K$ : 1 — 303, 2 — 313, 3 — 333.

В отличие от  $\epsilon'$  тангенс угла диэлектрических потерь характеризуется значительной дисперсией во всем исследованном частотном интервале (как в ИНЧ-, так и в НЧ-диапазоне) (рис. 2). При этом, как следует из рисунка, если в ИНЧ-области  $tg\delta$  обнаруживает зависимость от температуры для образцов обоих составов, то в НЧ-диапазоне это характерно только для легированных слоев. Данная особенность наблюдается как при низких  $T \leq 293$  K (рис. 2), так и при высоких температурах (рис. 3).

Как следует из сравнения рис. 2 и 3, наличие упорядоченных областей в  $As_2Se_3(Bi)$  обеспечивает большую „чувствительность“ этого состава к внешним факторам воздействия (частота прикладываемого к образцам переменного электрического поля, температура) по сравнению с  $As_2Se_3$ . Как для чистых, так и для легированных образцов характерно наличие в ИНЧ-области смещающихся с увеличением температуры в сторону

более высоких  $f$  релаксационных максимумов. Причем эти максимумы соответствуют участкам резкого возрастания  $\varepsilon'(f)$ , измеренных при тех же частотах и температурах. Однако при одной и той же  $f$  для „появления“ максимума на кривых  $\text{tg}\delta(f)$  беспримесным образцам требуется более высокая  $T$ . Это может быть связано с меньшей подвижностью носителей заряда  $\mu$  в  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , так как, согласно результатам [10], при увеличении количества легирующей добавки Bi (от 0 до 10 at.%)  $\mu$  в модифицированных условиях триселенида мышьяка возрастает более чем на порядок.

Помимо этого в [10] (на это уже указывалось ранее) было установлено, что при приложении постоянного поля к структурам  $\text{Al-As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})_x\text{-Al}$  в прианодных слоях происходит накопление значительного заряда. Данный слой с повышенной концентрацией НЗ имеет определенную ширину  $d_k$ , емкость  $C_k$  и характеризуется плотностью локализованных состояний  $N_t$ , ответственных за процесс накопления зарядов. Причем эти величины существенно изменяются в зависимости от концентрации легирующей добавки. Так, для  $x = 0$  at.%  $C_k \sim 5.8 \cdot 10^{-9}$  F,  $d_k \sim 2.14 \cdot 10^{-7}$  м, а  $N_t \sim 8.1 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. При  $x = 10$  at.%  $C_k \sim 4.4 \cdot 10^{-8}$  F,  $N_t \sim 8.02 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, а ширина области скопления электронов у анода занимает уже только  $\sim 2\%$  толщины исследуемой пленки. Совокупность перечисленных факторов обеспечивает большую „чувствительность“ легируемых образцов к внешним факторам воздействия, на что указывалось выше, особенно в ИНЧ-диапазоне.

Этими же причинами может быть обусловлено существование максимума на кривых  $\text{tg}\delta(f)$  для  $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})$  в НЧ-области при  $f \sim 5 \cdot 10^1 - 10^2$  Hz (рис. 3). По-видимому, при этих частотах значительный заряд в приэлектродной области уже не успевает сформироваться (что, кстати, обуславливает уменьшение  $\varepsilon'$ ). Тем не менее увеличение температуры продолжает „провоцировать“ тепловое движение группы релаксаторов, ответственных за резкое возрастание диэлектрической проницаемости в ИНЧ-диапазоне, и попытки обмена какой-то частью носителей заряда локализованными центрами. „Противоречие“ между результатами влияния двух факторов внешнего воздействия ( $T, f$ ) и является причиной существенного увеличения диэлектрических потерь в начале второго частотного интервала, особенно при повышении температуры.

Из дальнейшего анализа рис. 1–3 следует, что в НЧ-диапазоне образование пространственного заряда обусловлено участием в поляризационном процессе в основном уже другой группы релаксаторов, в качестве которых могут выступать заряженные дефекты  $D^+, D^-$ , имеющие широкий спектр энергетических уровней в запрещенной зоне [1]. Помимо этого в  $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})$  на границе областей, характеризующихся повышенной координированностью атомов с основной матрицей исходного соединения, возникают потенциальные барьеры, которые также оказывают воздействие на процесс обмена НЗ между локализованными центрами и в целом на диэлектрическую поляризацию легируемых образцов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено значительное влияние внешних параметров (температуры, частоты прикладываемого переменного электрического поля), а также введения легирующей добавки Bi на дисперсию диэлектрических параметров в модифицированных слоях  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . В ИНЧ-области обнаружено существенное увеличение диэлектрической проницаемости, а также наличие максимумов диэлектрических потерь, смещающихся с возрастанием температуры в сторону больших частот. Данное обстоятельство связывается с образованием значительного заряда в приэлектродной области исследуемых образцов. При этом введение висмута существенно преобразует энергетический спектр локальных состояний и физические свойства приконтактных слоев, что связывается с образованием упорядоченных включений в рыхло упакованной матрице исходного соединения. В низкочастотной области пространственный заряд, ответственный за поляризационный процесс, формируется перераспределением НЗ по локальным состояниям, обусловленным присутствием заряженных дефектов  $D^+, D^-$  и наличием потенциальных барьеров на границе между кластерами с повышенной координацией атомов и основной матрицей  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

## Список литературы

- [1] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цэндина. Наука, СПб. (1996). 496 с.
- [2] Т.Ф. Мазец, К.Д. Цэндин. ФТП **24**, 11, 1953 (1990).
- [3] К.Д. Цэндин. ФТП **25**, 4, 617 (1991).
- [4] Р.А. Кастро, Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко. ФТП **51**, 6, 1062 (2009).
- [5] Р.А. Кастро, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко. Письма в ЖТФ **36**, 17, 9 (2010).
- [6] R.A. Castro, G.A. Bordovsky, N.I. Anisimova. J. Non-Cryst. Solids **352**, 1560 (2006).
- [7] Г.А. Лушейкин. Методы исследования электрических свойств полимеров. Химия, М. (1980). 160 с.
- [8] С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли, М.М. Асадов, И.А. Мамедбейли, К.М. Ахмедли. ФТП **30**, 12, 2154 (1996).
- [9] С.Н. Мустафаева, А.И. Гасанов. ФТТ **46**, 11, 1937 (2004).
- [10] Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Р.А. Кастро. ФТП **44**, 8, 1038 (2010).
- [11] М.С. Гутенев. ФХС **9**, 3, 291 (1983).