

# Перенос заряда в планарных структурах на основе халькогенидной системы $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$

© Р.А. Кастро<sup>1</sup>, С.Д. Ханин<sup>1,2</sup>, А.П. Смирнов<sup>1</sup>, А.А. Кононов<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Военная академия связи им. Маршала Советского Союза С.М. Буденного, 194064 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: rakot1991@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 мая 2019 г.

В окончательной редакции 1 июля 2019 г.

Принята к публикации 10 июля 2019 г.

Представлены результаты исследования процессов переноса заряда в тонких слоях стеклообразной системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ . Обнаружена степенная зависимость удельной проводимости от частоты и уменьшение значения показателя степени  $s$  с ростом температуры. Перенос заряда является термически активированным процессом с наличием двух участков на температурной зависимости проводимости с энергиями активации  $E_1 = 0.12 \pm 0.01$  и  $E_2 = 0.23 \pm 0.01$  эВ соответственно. Полученные результаты объясняются в рамках СВН модели прыжковой проводимости в неупорядоченных системах. Проведен расчет основных микропараметров системы: плотности локализованных состояний ( $N$ ), длины прыжка ( $R_\omega$ ), максимального значения высоты потенциального барьера ( $W_M$ ).

**Ключевые слова:** стеклообразная система  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ , диэлектрическая спектроскопия, удельная проводимость, гэт-структуры, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.21883/FTP.2019.12.48623.9165

## 1. Введение

Комплексные халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) привлекают внимание исследователей в связи с их использованием в многочисленных компонентах и датчиках микро- и оптоэлектроники. Например, в настоящее время ХСП используются при изготовлении тепловых систем отображения [1], волокон и плоских волноводов, прозрачных в ИК диапазоне [2], в оптических сенсорах [3] и нелинейной оптике [4], являются перспективными для создания элементов солнечных батарей [5].

С точки зрения прикладного применения халькогенидных систем, важным является вопрос влияния различного рода примесей на их электрофизические свойства [6,7]. В работе [8], в которой приведен обзор ранних работ, посвященных изучению влияния примесей, вводимых методом синтеза, на электропроводность халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), сообщалось о невозможности легирования данных материалов. В теории Мотта–Губанова этот факт объяснялся тем, что в неупорядоченной структуре ХСП примесный атом имеет возможность использовать все свои валентные электроны для образования связей с соседними атомами. В последующем это утверждение было сформулировано, как „правило  $8-N$ “, суть которого заключается в том, что атом, имеющий  $N$  валентных электронов (при  $N \geq 4$ ), всегда образует в стеклообразном состоянии валентные связи с  $8-N$  соседями. Ввиду этого атомы примеси в неупорядоченной сетке стекла имеют возможность формировать все свои валентные  $8-N$  связи, становясь при этом электрически неактивными.

Вместе с тем ситуация кардинально меняется, если использовать неравновесный способ изготовления образцов. При радиочастотном (высокочастотном) сораспылении ХСП и примеси на холодную подложку (так называемый способ модифицирования) удалось получить примесную проводимость. Более того, при увеличении концентрации вводимой примеси может происходить изменение типа проводимости. Перспектива получения новых полупроводниковых материалов, характеризующихся  $p$ - и  $n$ -типом проводимости, что в свою очередь создает предпосылки конструирования  $p$ – $n$ -переходов на основе ХСП, стимулировала повышение интереса к изучению этих структур.

Цель данной работы состоит в выявлении особенностей процессов переноса заряда в гэт структурах на основе стеклообразной системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$  методом диэлектрической спектроскопии (ДС). Метод ДС показал свою эффективность при анализе физических процессов, ответственных за формирование кинетических свойств диэлектрических материалов. Данный метод также может быть использован при структурном исследовании и контроле качества новых функциональных диэлектрических материалов [9–11].

## 2. Методика эксперимента

Известно, что использование сэндвич-структур типа „металл–диэлектрик/высокоомный полупроводник–металл“ для проведения фотоэлектрических измерений сопряжено с определенными технологическими трудностями, в частности, связанными с необходимостью

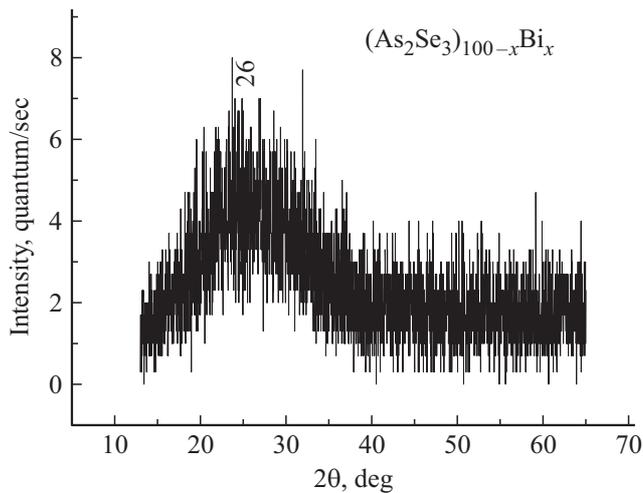


Рис. 1. Рентгенограмма образца системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ .

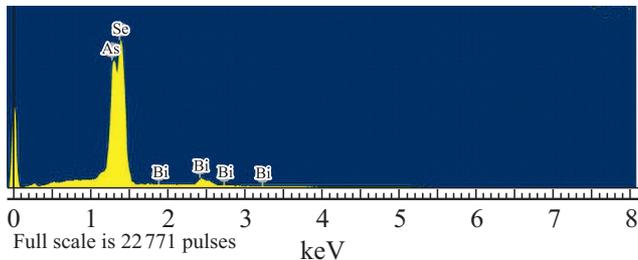


Рис. 2. Элементный состав образцов системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ , полученный на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40.

нанесения электродов. Этого недостатка лишены экспериментальные образцы, выполненные по планарной технологии в виде гзп-структур.

Планарные структуры  $Au-(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x-Au$  ( $x = 2.5$  ат%), используемые для диэлектрических измерений, изготавливались методом высокочастотного распыления на установке ионно-плазменного высокочастотного распыления типа УРМ-3-021. Толщина слоев  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$  была измерена с помощью спектроэллипсометра ЭЛЬФ и составила  $\sim 1.0$  мкм, а расстояние между электродами  $\sim 10.0$  мм.

Исследование аморфности слоев осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с параболическим зеркалом, предназначенным для формирования первичного параксиального пучка рентгеновских лучей. Для записи рентгенограммы использовалось монохроматическое рентгеновское излучение  $CuK_{\alpha 1}$  с длиной волны  $\lambda = 1.5406$  Å. На рис. 1 представлена рентгенограмма образца системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ .

Приведенная рентгенограмма показывает, что исследованные образцы являются чисто аморфными с выраженными гало, обозначенными на рисунках углами  $2\theta$ . Согласно представлениям физики рентгеновых лучей гало на рентгенограммах является результатом интерфе-

Таблица 1. Элементный состав образцов системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$  ( $x = 2.5$  ат%)

Элемент	Атомная доля (%)
As	36.96
Se	60.47
Bi	2.57

ренции рентгеновских лучей, на двух каких-либо атомах, многократно повторяющихся в твердом теле на постоянном расстоянии  $S$  друг от друга [12]. По известным угловым положениям гало можно рассчитать межатомное расстояние  $S$  по формуле Керзона–Смита:  $S = \frac{7.72\lambda}{4\pi \sin \theta}$ , где  $\theta$  — половина угла рассеяния  $2\theta$ ,  $\lambda$  — длина волны падающего рентгеновского излучения, равная  $1.5406$  Å. Расчет значения величины межатомного расстояния по формуле Керзона–Смита дает значение  $S = 4.21$  Å.

Исследование элементного состава образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40 (рис. 2). Элементный состав образцов представлен в табл. 1.

Измерения температурно-частотных зависимостей составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и удельной проводимости исследуемых слоев были выполнены на спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH), предназначенном для исследования диэлектрических и электрофизических свойств широкого класса материалов. Измерения проводились в широком диапазоне частот ( $f = 10^{-2} - 10^6$  Гц) и температур ( $T = 273 - 353$  К). Напряжение, подаваемое на образцы, составляло  $U = 1$  В.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлена дисперсия удельной проводимости исследуемых слоев, полученная в темновом режиме измерения для различных температур. Как следует из

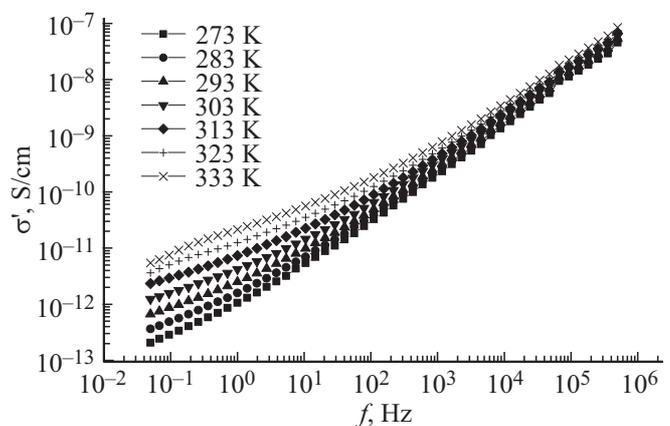


Рис. 3. Частотная зависимость удельной проводимости  $\sigma'$  при разных температурах.

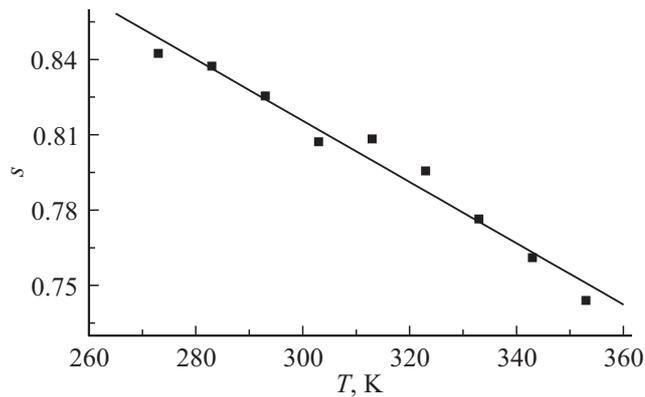


Рис. 4. Температурная зависимость показателя степени  $s$ .

рисунка, дисперсия  $\sigma'$  подчиняется степенному закону:

$$\sigma'(\omega) \sim A\omega^s, \tag{1}$$

что характерно для многих халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников [13]. Здесь  $\omega$  — угловая частота,  $A$  — независимая от частоты постоянная,  $s$  — показатель степени ( $s = 0.74 \dots 0.84$ ) (рис. 4). Температурная зависимость  $s$  часто используется для исследования особенностей процессов переноса заряда в различных системах. Обнаруженная степенная зависимость проводимости от частоты (1) и уменьшение значения параметра  $s$  с ростом температуры, вероятно, обусловлены существованием прыжкового механизма проводимости. Согласно модели СВН (correlated barrier hopping model) [14], электроны совершают прыжки между энергетическими состояниями, преодолевая потенциальный барьер. При этом выражение для проводимости на переменном токе для конкретной фиксированной температуры имеет вид [15]

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6}{24}. \tag{2}$$

Здесь  $N$  — плотность состояний, между которыми совершают прыжки носители заряда. Связь между длиной прыжка  $R_\omega$  и высотой потенциального барьера выражается соотношением

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0} \left[ W_M - kT \ln \left( \frac{1}{\omega \tau_0} \right) \right]^{-1}, \tag{3}$$

где  $\tau_0$  — характеристическое время релаксации — величина, обратная фоновой частоте  $\nu_{ph}$ . С другой стороны, показатель степени  $s$  связан с высотой барьера  $W_M$  через выражение:

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M}. \tag{4}$$

На основе полученных экспериментальных данных, пользуясь уравнениями (1)–(4), можно оценить значение параметров системы  $N$ ,  $R_\omega$  и  $W_M$  при разных температурах (см. табл. 2, рис. 5).

Таблица 2. Значение параметров переноса заряда в тонких слоях стеклообразной системы  $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$

$T, \text{K}$	$s$	$N, \text{м}^{-3}$	$R_\omega, \text{Å}$	$W_M, \text{эВ}$
273	0.84	$3.395 \cdot 10^{26}$	2.870	0.896
293	0.82	$2.389 \cdot 10^{26}$	3.392	0.868
313	0.80	$1.674 \cdot 10^{26}$	4.082	0.845
333	0.77	$4.684 \cdot 10^{25}$	6.751	0.770
353	0.74	$4.913 \cdot 10^{24}$	15.671	0.713

По виду температурной зависимости удельной проводимости  $\sigma'$  (рис. 6) можно сделать вывод о том, что перенос заряда в исследуемых структурах является термически активированным процессом с наличием двух участков на температурной зависимости проводимости с энергиями активации  $E_1 = 0.12 \pm 0.01$  и  $E_2 = 0.23 \pm 0.01$  эВ соответственно. Существование двух участков на температурной зависимости проводимости, по-видимому, может быть связано с особенностями энергетического спектра локализованных состояний, а именно наличием выделенных значений энергии. Можно предположить, что полученная температурная

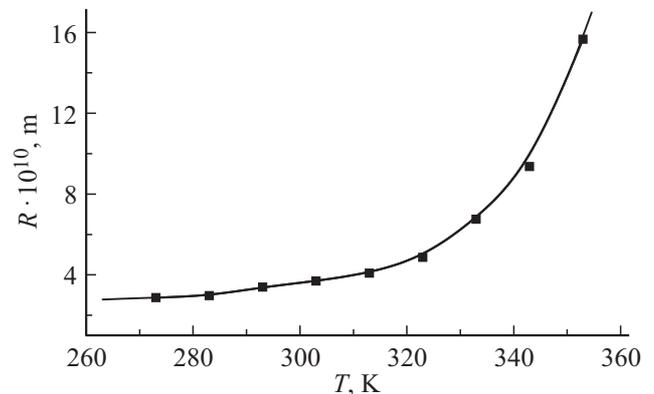


Рис. 5. Температурная зависимость длины прыжка  $R_\omega$ , рассчитанной по формуле (6).

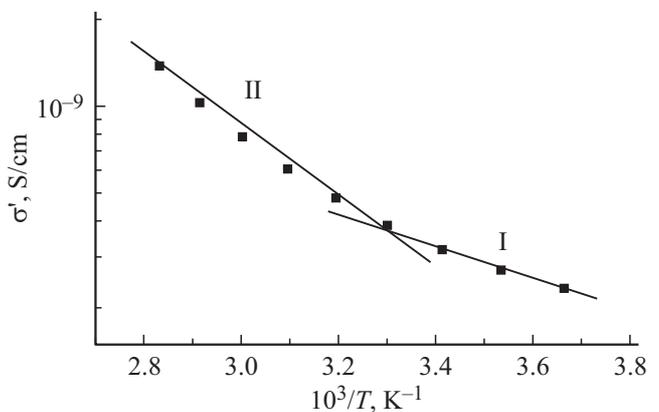


Рис. 6. Температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma'$  на частоте  $f = 10^3 \text{Гц}$ .

зависимость проводимости отражает электронные, а не атомарные процессы в исследованном материале, так как температура стеклования данных соединений находится за пределами исследуемого интервала температур.

Модель СВН предполагает, что перенос заряда осуществляется посредством прыжков электронов через потенциальный барьер  $W$  между двумя локализованными состояниями (центрами равновесия). При этом высота барьера между двумя центрами определяется кулоновским взаимодействием между соседними дефектными состояниями, в роли которых могут выступать заряженные дефекты типа  $D^+$  и  $D^-$ , образующие диполь. В случае стеклообразной системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$  обмен электронами может осуществляться между заряженными центрами, обусловленными как дефектами собственной структуры стекла, так и дефектами, связанными с введением примеси в матрицу стекла.

Известно, что структура псевдобинарной системы  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$  характеризуется тем, что при малых концентрациях атомы  $Bi$  внедряются в сетку исходной матрицы аморфной структуры как заряженные центры. В данном случае заряженными центрами могут быть как дефекты собственной структуры стекла, как и дефекты, связанные с введением примеси в матрицу стекла. Некоторые авторы предполагают, что висмут, внедряясь в исходную матрицу аморфной структуры триселенида мышьяка, создает заряженные центры  $Bi_3^+$  или(и)  $Bi_4^+$  (последние по аналогии с  $As_4^+$  [16]. При этом внутреннее устройство исходного состава не претерпевает кардинальных изменений.

При больших концентрациях примеси  $Bi$  ( $x = 2.5$  ат%) в системе возможно появление в основной матрице стекла микронеоднородных областей с повышенной концентрацией примеси [17]. Эти области (кластеры) состава  $Bi_2Se_3$  имеют более узкую запрещенную зону [8] и характеризуются более высокой координированностью атомов по сравнению с матрицей.

Можно предположить, что появление кластеров обуславливает резкое увеличение значения параметра  $R_\omega$  и существование второго участка на температурной зависимости проводимости. Согласно авторам [18], при температурах ниже 300 К в кристаллах  $Bi_2Se_3$  проявляется металлическая проводимость, при нагреве выше этой температуры начинается полупроводниковый участок, меняющий характер общего переноса заряда системы. Данное изменение проявляется в увеличении энергии активации удельной проводимости.

Хорошее совпадение экспериментальных данных с результатами анализа СВН модели позволяет сделать вывод о том, что в тонких пленках исследуемой халькогенидной системы в области низких частот осуществляется прыжковый перенос носителей заряда между локализованными состояниями в запрещенной зоне.

#### 4. Заключение

Таким образом, степенной характер частотной зависимости удельной проводимости при разных температурах,

а также уменьшение значения показателя степени  $s$  с ростом температуры в системе  $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ , позволяют сделать вывод о существовании прыжкового механизма переноса заряда в рамках модели СВН. Можно предположить, что появление кластеров  $Bi_2Se_3$  в матрице стекла обуславливает резкое увеличение значения параметра  $R_\omega$  и существование второго участка на температурной зависимости удельной проводимости.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерство образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № 16.2811.2017/ПЧ).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] D. Cha., H. Kim., Y. Hwang., J. Jeong., J. Kim. *Appl. Optics*, **51** (23), 5649 (2012).
- [2] G.E. Snopatin., V.S. Shiryaev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, M.F. Churbanov. *Inorg. Mater.*, **45** (13), 1439 (2009).
- [3] J. Charrier, M.L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal. *Sensors Actuators B: Chem.*, **173**, 468 (2012).
- [4] B. Zhang, W. Guo, Y. Yu, C. Zhai, S. Qi, A. Yang, L. Li, Z. Yang, R. Wang, D. Tang, G. Tao, B. Luther-Davies. *J. Am. Ceramic Soc.*, **98** (5), 1389 (2015).
- [5] S. Kurmar, B.R. Mehta, S.C. Kashyap, K.L. Chopra. *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1), 24 (1988).
- [6] R.A. Castro, F.S. Nasredinov. *Glass Phys. and Chem.*, **32** (4), 412 (2006).
- [7] R.A. Castro, S.A. Nemov, P.P. Seregin. *Semiconductors*, **40** (8), 898 (2006).
- [8] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Э.А. Сморгонская, К.Д. Цэндин. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [9] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova, G.I. Grabko. *Semiconductors*, **43** (3), 365 (2009).
- [10] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, G.I. Grabko. *Glass Phys. and Chem.*, **35** (1), 43 (2009).
- [11] N.I. Anisimova, V.A. Bordovsky, G.A. Bordovsky. *Rad. Eff. Def. Solids*, **156** (1), 359 (2002).
- [12] М.И. Корсунский. *Физика рентгеновых лучей* (М.-Л., ОНТИ, 1936).
- [13] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in non-crystalline Materials*. (Calendon Press, Oxford, 1979).
- [14] S.R. Elliot. *Adv. Phys.*, **36** (2), 135 (1987).
- [15] I.G. Austin, N.F. Mott. *Adv. Phys.*, **18** (71), 41 (1969).
- [16] M. Saiter, T. Derrey, C. Vautier. *J. Non-Cryst. Sol.*, **77–78**, 1169 (1985).
- [17] Б.Л. Гельмонт, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **6**, 1040 (1983).
- [18] D.B. Hyun, J.S. Hwang, B.C. You. *J. Mater. Sci.*, **33**, 5595 (1998).

Редактор Г.А. Оганесян

## Charge transfer in gap structures based on chalcogenide system $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$

R.A. Castro<sup>1</sup>, S.D. Khanin<sup>1,2</sup>, A.P. Smirnov<sup>1</sup>,  
A.A. Kononov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Budyonny Military Academy of Communications,  
194064 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of the investigations of the charge transfer processes in the thin layers of the  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$  chalcogenide system are presented. The power-law dependence of the specific conductivity on frequency and a decreasing of the power exponent  $s$  value with increasing temperature were found. The charge transfer is a thermally activated process with the presence of two regions on the temperature dependence of the conductivity with the activation energy  $E_1 = 0.12 \pm 0.01$  eV and  $E_2 = 0.23 \pm 0.01$  eV respectively. These results are explained within the CBH model of the hopping conductivity in disordered systems. The calculation of the basic microparameters of this system, namely, the density of localized states ( $N$ ), the hopping length ( $R_\omega$ ), the maximum value of the potential barrier height ( $W_M$ ), was made.