

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ СКЛОПОДІБНОГО Ge_2S_3

Н.В. ЮРКОВИЧ

Ужгородський національний університет

Одержані модифіковані структури на основі склоподібного Ge_2S_3 та визначені умови їх формування. Встановлений механізм конденсації по типу пара-рідина-тверда фаза з коалісценсією для структур з вісмутом і свинцем та пара-тверда фаза для тонкоплівкових структур з алюмінієм і телуrom. Досліджено вплив типу і концентрації введеного модифікатора на край власного поглинання градієнтних плівок $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{X}(\text{X}-\text{Al}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te})$.

В останній час активно розвивається новий підхід до керування властивостями напівпровідників, заснований на формуванні в напівпровідниковій матриці нанорозмірних атомних утворень, в склад яких можуть входити атоми вводимих домішок, атоми власних компонентів, а також власні точкові дефекти кристалічної ґратки. Такі новоутворення викликають зміну енергетичного стану в забороненій зоні при збереженні незмінним фазового стану основної речовини.

Введення хімічних елементів, які мають валентність, відмінну від валентності атомів матриці, змінює оптичні і електричні властивості халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), а саме виступає в якості електрично активних домішок. Ця зміна спостерігається як при введенні домішок в розплав під час синтезу скла, так і, особливо ефективно, при сумісному напиленні ХСН і хімічного елементу-модифікатора. Тому пошук легуючих домішок, здатних помітно впливати на властивості ХСН, залишається актуальною задачею.

1. Одержання і формування градієнтних плівок.

Для одержання градієнтних плівок на основі склоподібної матриці Ge_2S_3 з модифікаторами (Al, Bi, Pb, Te) використовувався стандартний метод термічного випаровування у вакуумі ($3 \cdot 10^{-6}$ Торр) [1]. З метою отримання однорідного розподілу товщини плівки по

поверхні підкладки використано планетарне обертання підкладки при ексцентрично розміщених випарувачах, що дозволило одержувати плівки з відхиленням від однорідності по товщині не більше 0.1%. Формування градієнтної структури проводили шляхом одночасного випаровування матричного складу Ge_2S_3 в стаціонарному режимі і елемента-модифікатора. Керуючи швидкостями випаровувачів, створювався необхідний молекулярний потік по заданому розподілу компонент, який забезпечував зміну модифікатора по товщині осадженої плівки в межах $0.5 \div 2.5$ мкм.

В якості вихідного матеріалу використовувалось халькогенідне скло Ge_2S_3 , одержане з використанням Ge марки ОСЧ В-6 і S марки ОСЧ-17-4, синтезовані методом плавлення елементарних компонент. Плівки для досліджень наносились на підкладки із скла та кремнію.

З метою дослідження фотоелектричних властивостей градієнтних плівок, створювали функціональні структури типу метал-градієнтна плівка-метал з напівпрозорим нижнім електродом. В якості металічних контактів використовувався осаджений у вакуумі Al.

Контроль хімічного і кількісного складу одержаних градієнтних плівок $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{X}(\text{X}-\text{Bi}, \text{Al}, \text{Pb}, \text{Te})$ проводився із застосуванням методу маспектрометрії пост-іонізованих нейтральних частинок.

Визначено, що плівки мають змінний склад з неперервним розподілом складових компонент по товщині [1].

Умови, необхідні для формування некристалічних структур у відкритих системах, є наступні:

- Система повинна бути термодинамічно відкритою, тобто має обмін масою, енергією та інформацією з навколишнім середовищем.
- Система перебуває при значному відхиленні від стану рівноваги.
- Самоорганізація структур має пороговий характер; поведінка значної кількості підсистем, що належать до системи, повинна бути узгодженою.
- Динамічні рівняння, які описують поведінку системи, є нелінійними і стохастичними.

Проаналізуємо, яким чином вказані умови виконуються при формуванні досліджуваних структур:

- Технологічний процес одержання неоднорідних модифікованих структур (наприклад, в процесі охолодження розплаву, осадження шарів) відбувається в термодинамічно відкритій системі, яка обмінюється з оточуючим середовищем масою та енергією.
- Така структура формується при значному відхиленні системи від стану рівноваги (наприклад, розплаву, шихти), якому відповідає однорідний або квазіоднорідний розподіл фізичних величин. Неоднорідність може бути задана через розподіл атомів в різних фазових станах (наприклад, м'які (вакансії, пори, дислокації) та жорсткі (каркас матриці) конфігурації). Ступінь відхилення визначається за допомогою параметра порядку, розрахованого як відхилення частки атомів від однорідного розподілу термодинамічно рівноважного стану.
- Формування модифікованих плівок має пороговий характер і

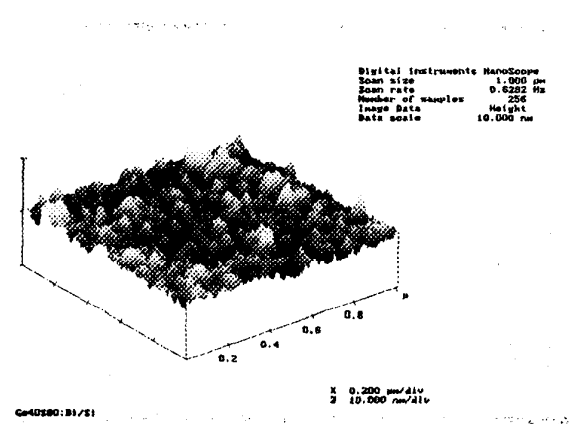
реалізується при певних значеннях зовнішнього керуючого параметру (наприклад, швидкості охолодження, швидкості осадження).

- В процесі переходу в склоподібний стан відбувається самоузгоджена взаємодія різних підсистем, що обумовлює нелінійний характер поведінки системи. Система володіє стохастичністю, тобто часова залежність системи залежить від причин, які не можуть бути передбачені з абсолютною точністю.
- Неоднорідна модифікована структура володіє ознаками дисипативної структури, для якої просторово-часова скорельованість руху атомів та їх груп значно вище ніж для вихідної однорідної системи.

2. Морфологія поверхні.

Дослідження морфології поверхні плівок на основі склоподібного Ge_2S_3 з модифікаторами Al, Bi, Pb, Te проводились на атомно силовому мікроскопі (АСМ) Dimension™3000 [2]. В результаті дослідження вказаних складів виявлено, що їх поверхня досить складна і залежить від типу модифікатора.

На рис.1 представлено аксонометричне зображення та секційний аналіз градієнтної структури $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Bi}$ (Bi-14ат.%).



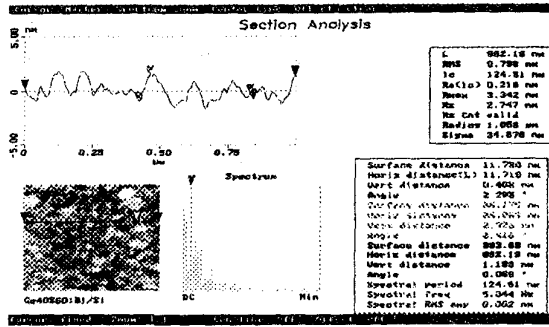


Рис 1. Аксонометричне зображення і секційний аналіз поверхні градієнтної плівки Ge_2S_3+Bi (Bi - 14 ат.%), отримане за допомогою МАС

Виявлено, що при введенні елементів-модифікаторів вісмуту та свинцю в матрицю склоподібного Ge_2S_3 утворення конденсату проходить по типу пара-рідина-тверда фаза з коалісценцією (рис.1). Для нього характерне утворення каналів і злиття маленьких островків в більші. Висота нерівностей поверхні градієнтної структури з Bi знаходиться в межах $0.4 \div 2.5$ нм, $1.2 \div 5.4$ нм для Pb.

На рис.2 представлено аксонометричне зображення і секційний аналіз неоднорідної модифікованої структури Ge_2S_3+Te (Te-30.7 ат.%).

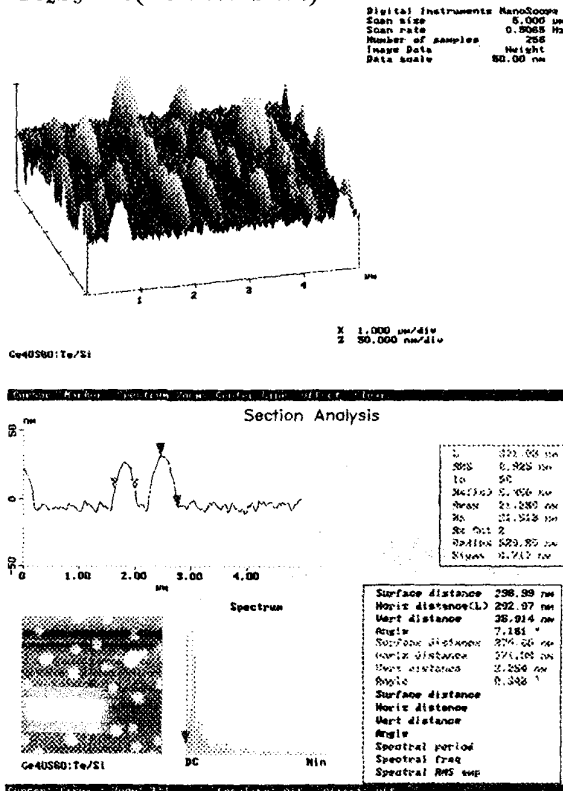


Рис 2. Аксонометричне зображення і

секційний аналіз поверхні градієнтної плівки Ge_2S_3+Te (Te – 30,7 ат.%), отримане за допомогою МАС

З рисунку видно, що шорсткість структури суттєво відрізняється від попередніх результатів. Така відмінність пояснюється наявністю в структурі двох халькогенів з різними структурними параметрами, внаслідок чого можливе взаємозаміщення сірки телуrom, що приводить до часткового розупорядкування каркасу матриці і утворенню, при визначених концентраціях, твердих розчинів по механізму пара-тверда фаза з виділенням великої кількості островків вагомих розмірів. Висота нерівностей досягає до 37 нм.

При модифікуванні склоподібної матриці Ge_2S_3 алюмінієм характерне утворення конденсату також по механізму пара-тверда фаза із щільним заповненням островцями незначних розмірів. Висота нерівностей для структури Ge_2S_3+Al (Al-2 ат.%) складає $1.4 \div 6.3$ нм.

Таким чином, основна особливість отримання в твердій фазі аморфних градієнтних структур з елементами-модифікаторами полягає в тому, що вони завжди утворюються в нерівноважних умовах, при яких не досягається мінімум потенціальної енергії системи. Велика енергія аморфного стану впливає на величини іонних або атомних радіусів і кутів зв'язку, але, в першу чергу, на способи укладання структурних одиниць твердої речовини, яких може бути в даному випадку надзвичайно багато. Тому, самовільне затвердіння, що веде до утворення аморфного матеріалу в залежності від конкретних умов, в яких воно протікає, дозволяє отримувати градієнтні неоднорідні структури, відтворюваність яких визначається повнотою повторення всіх умов їх отримання.

3. Оптичні та фотоелектричні властивості.

Дослідження краю власного поглинання проводили в спектральному діапазоні $0.33 \div 1.10$ мкм на спектро-

фотометрі СФ-46. Товщини плівок вибирались із врахуванням концентраційних профілів розподілу металу по товщині шару і знаходились в межах 1÷3 мкм. Коефіцієнт поглинання визначався по величині коефіцієнтів відбивання і пропускання з врахуванням багаторазового відбивання в шарі [3].

Одержані градієнтні структури $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{X}$ (X-Bi, Pb, Te, Al) були аморфними, мали високу механічну і хімічну стабільність тільки для обмеженої концентрації елементів-модифікаторів. Тому дослідження краю власного поглинання виконані в інтервалі концентрацій 0÷11 ат.% Bi, 0÷12 ат.% Pb, 0÷31 ат.% Te, 0÷13 ат.% Al. Обмеженість концентрації елемента – модифікатора в склоподібній матриці Ge_2S_3 пояснюється як особливостями мікронеоднорідної структури, здатністю до можливого відхилення складу від стехіометрії Ge_2S_3 , так і високою спорідненістю та енергетичною вигідністю реакції взаємодії модифікатора і халькогена. До визначеної межі концентрації введений модифікатор не утворює індивідуальної сполуки з компонентами градієнтного шару, а тільки впроваджується в матрицю Ge_2S_3 , насичуючи свої валентні зв'язки. Модифікатор взаємодіє в основному з дефектами структури шару, утворюючи різні її фрагменти. В залежності від типу вихідної структури, відбувається як її зміцнення, так і розрихлення, що проявляється на електрофізичних та оптичних параметрах.

В рамках зонних уявлень, взаємодія елемента-модифікатора з сіткою скла приводить до виникнення флуктуацій потенціалу. При надлишковому вмісті модифікатора відбувається утворення нових структурних одиниць, що сприяє кристалізації шару.

На рис.(3-6) представлений край власного поглинання структур на основі склоподібного Ge_2S_3 з різними модифікаторами (Bi, Pb, Te, Al).

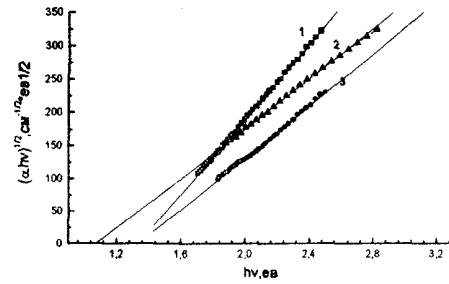


Рис. 3. Край оптичного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Bi}$, Bi -9,8 ат%; 2 - Bi-10,8 ат%; 3 - Bi-9,4 ат%

Видно (рис.3), що з збільшенням вмісту Bi криві краю оптичного поглинання практично лінійно спадають і тільки при вмісті ~11ат.% відбувається певне відхилення від лінійності, що говорить про степінь розупорядкування даної структури.

Аналізуючи рис.4 видно, що вміст свинцю в матриці приводить до лінійної залежності. Причому при дослідженні плівок з вмістом Pb >10 ат.% спостерігається сильно затянутий край поглинання та мале пропускання, що говорить про велику кількість домішкових центрів і можливість релеєвського розсіювання.

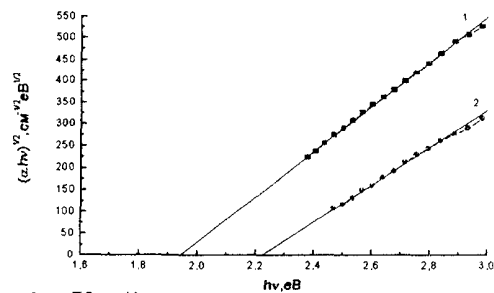


Рис. 4. Край оптичного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Pb}$ 1- Pb-10 ат%; 2 - Pb-6 ат%

Для градієнтної структури $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Te}$ (див.рис.5) спостерігається деяка неупорядкованість в розміщені кривих, яка пояснюється наявністю двох халькогенів, можливого їх взаємозаміщення, яке і приводить до неупорядкованості.

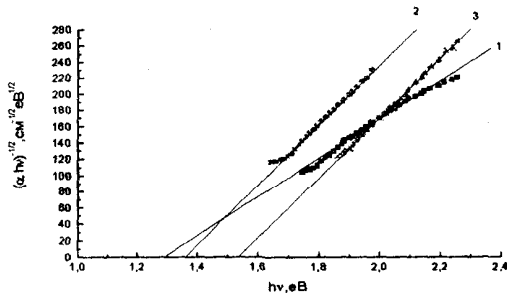


Рис. 5. Край оптичного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Te}$ 1-14.8 ат.% Te; 2-14 ат.% Te; 3-9.9 ат.% Te

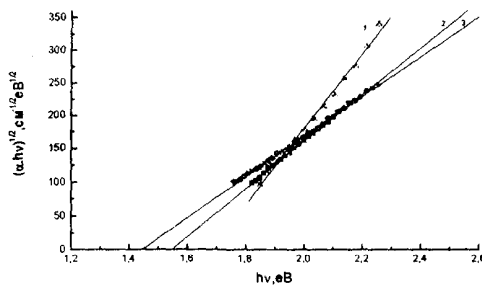


Рис.6. Край оптичного поглинання градієнтних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Al}$ 1-4.6 ат.%Al, 2-6.3 ат.%Al, 3-12.4 ат.%Al

Склад	Концентрація модифікатора, ат. %	E_g , eV
Ge_2S_3	-	2.2
$\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Bi}$	10.8	1.07
$\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Al}$	12.4	1.44
$\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Te}$	9.9	1.38
$\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Pb}$	10	1.94

Таким чином, по мірі збагачення шарів модифікатором (Al, Bi, Pb, Te), край поглинання зміщується в довгохвильову область, зменшується різкість наростання поглинання градієнтної плівки з енергією падаючого світла, що характеризує збільшення степені розупорядкування одержаної структури і як наслідок – зменшення ширини забороненої зони, розширення вершини валентної зони та дна зони провідності [3].

Спектральний розподіл фотопровідності градієнтних плівок $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3+\text{X}(\text{X}-\text{Al}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te}) \rangle$ досліджувався методом реє-

страції сили фотоструму при неперевній рівномірній зміні довжини хвилі опромінюваного світла з урахуванням специфічної конфігурації електродів на поверхні зразка [4-6].

Дослідження фотострумів градієнтних структур $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3+\text{X}(\text{X}-\text{Al}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te}) \rangle$ показало, що це високоомні фоточутливі структури з великим питомим опором $10^{10} \div 10^7$ Ом·см. Абсолютне значення фотострумів у них лежить в області $10^{-11} \div 10^{-6}$ А в залежності

На рис. 6 представлений край поглинання досліджуваних структур $\text{Ge}_2\text{S}_3+\text{Al}$ при різних концентраціях алюмінію. Аналіз експериментальних результатів показує, що край власного поглинання досліджуваних структур добре узгоджується з відомим законом Тауца:

$$\alpha \cdot hv = c(hv - E_g)^2, \quad (2)$$

де E_g -зона Тауца, c -const, що відображає крутість зростання поглинання з енергією.

Як виявляється, усереднене середнє значення оптичної щільності E_g і $[(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim f(hv)]$ зменшується із збільшенням вмісту модифікатора.

В таблиці представлені значення ширини забороненої зони в залежності від типу модифікатора. Видно, що найбільша зміна ширини забороненої зони відносно матриці Ge_2S_3 відбувається при введенні вісмуту, а найменша при введенні свинцю.

від технології одержання зразка і освітленості.

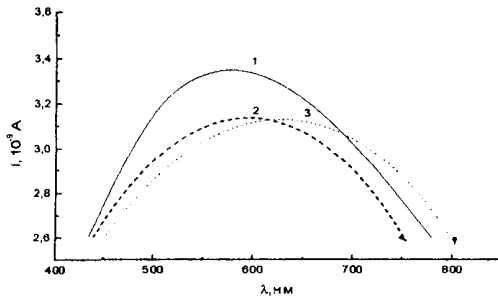


Рис.7. Фотопровідність градієнтних структур $\langle \text{Ge}_2\text{S}_3 + \text{Bi}(\text{Al}) \rangle$ з різним вмістом : 1. Bi – 10,6 ат.%, 2. Bi – 12 ат.%, 3. Al – 13 ат.%

На рис.7 показано спектральні залежності фотопровідності градієнтних шарів з різною концентрацією металу при відповідних товщинах. Як видно з рисунку, максимум fotocутливості для всіх зразків зсувається в довгохвильову

область в залежності від типу і концентрації вводимого металу

Спалаховий характер фотоструму пояснюється на основі механізму перезарядки локальних центрів. Однак, можливий інший підхід для пояснення такого типу кривих наростання фотоструму, що пов'язаний з естафетним механізмом переносу заряду [4]. Згідно цього механізму, перенесення нерівноважного заряду має місце не через зону провідності, а через локальні центри з великим перерізом захоплення для електронів. Враховуючи, що біля аноду для таких носіїв існує потенціальний бар'єр, що створений у результаті різниці в енергії електронної спорідненості електрона до даного локального центру і роботи виходу із металу, можна очікувати накопичення заряду біля аноду, що приводить до перерозподілу напруги у зразкові і зменшення сили струму.

1. Н.В.Юркович, А.В.Лада, В.Ю.Лоя и др.- Сборник докладов 14-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике».-Харков: НИЦ ХФТИ. (2002), 138-139.
2. Nanoscope. Command reference manual.-Santa Barbara: Digital Instruments, CA.-(1999),548p.
3. Юркович Н.В., Росола І.Й., Миголинець І.М. і ін.- Фізика і хімія твердого тіла.-2. 4. (2001), 669-672.

4. Н.В.Юркович, І.М.Миголинець, А.В.Ла-да и др.-Тонкие пленки в электронике МСТПЭ-12.(2001), 94-95.
5. Migolinetz I.M., Shovak I.I., Yurkovich N.V., Pinzenik V.P., Lada A.V. - Zbornik abstrakata "Simpozium o fizici kondenzovane materije"-(Kladovo, Jugosvaviya).-(1997), 54.
6. І.І.Шовак, Н.В.Юркович, І.М.Миголинець і ін. - УФЖ.-45.6.(2000),728-730.

PHYSICAL PROPERTIES OF MODIFIED STRUCTURES ON THE BASES OF GLASSY Ge_2S_3

N.V. YURKOVYCH
Uzhgorod National University

Modified structures on the basis of glassy Ge_2S_3 have been received and the conditions of their formation have been defined as well. The mechanism of condensation according to the type steam-liquid-solid phase with coalescence for structures with bismuth and plumbum and steam-solid phase for thin-film structures with aluminium and tellurium has been defined. The influence of the type and concentration of the brought into the edge of the own absorption of the gradient films $\text{Ge}_2\text{S}_3 + \text{X}(\text{X} = \text{Al}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Te})$ has been in the focus of our attention.