

*Ю.Е. ГОРДИЕНКО, д-р физ.-мат. наук, Р.С. ФАР*

## **РАДИОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ В АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ**

СВЧ-техника находит широкое применение в исследовании аморфных и поликристаллических полупроводников [1; 2]. Такие полупроводники в настоящее время представляют не только научный, но и практический интерес. Они широко применяются в различных оптоэлектронных системах [3]. Особенно следует выделить ксерографию, преобразователи солнечной энергии и преобразователи изображения в коротковолновой части оптического спектра с переходом в рентгеновский диапазон. В связи с этим возрастает интерес к исследованию ряда прикладных проблем. Одной из них является спонтанное или стимулированное различными факторами упорядочивание структуры и его влияние на эксплуатационные характеристики систем.

СВЧ-метод исследования аморфных полупроводников в основном базируется на существенном различии электрических свойств аморфного и кристаллического состояний таких материалов. Как правило, при этом объект исследования представляется гетерогенной системой — аморфной матрицей с кристаллическими включениями. Выбор СВЧ-диапазона обусловлен целесообразностью исключения влияния переходных барьеров на эффективные электрические параметры системы.

Для решения отдельных задач указанной выше проблемы важными представляются количественные исследования процессов частичной кристаллизации, а также влияния фотоэлектрических свойств упорядоченных областей на фоточувствительность рассматриваемых материалов. В реальных оптоэлектронных устройствах, как правило, применяются вакуумные конденсаты аморфных полупроводников.

В работах [4; 5] приведены основные положения СВЧ-метода применительно к исследованию частичной кристаллизации аморфного селена (Se). Однако существенный прогресс в области СВЧ-диагностики полупроводников предопределяет необходимость пересмотра некоторых положений и развития других.

Начнем с характеристик гетерогенных систем на СВЧ. В первую очередь следует отметить, что для них характерна специфическая область дисперсии. Ее положение по оси частот зависит от размера и полупроводниковых свойств упорядоченных структурообразований. Подробный анализ этого аспекта можно провести, руководствуясь

положениями работ [6; 7]. Обычно диэлектрические проницаемости матрицы и упорядоченных структурообразований различаются незначительно. В то же время удельная электропроводность структурообразований существенно выше, чем у матрицы. Выполненные нами исследования показывают, что для структурообразований со средним размером более 0,05 мкм и электропроводностью менее 0,5 (Ом·см)<sup>-1</sup> область дисперсии гетерогенной системы расположена ниже частот 0,1 ГГц. Теоретическое описание системы в области дисперсии имеет весьма сложный характер. Ниже области дисперсии непрогнозируемые переходные барьеры вносят существенный вклад в эффективные электрические параметры системы, что также значительно усложняет ее математическое описание. Поэтому рабочую частоту целесообразно выбирать выше области дисперсии.

Теоретический анализ показывает, что на частотах  $f \gg f_{\text{дисп}}$  эффективная электропроводность гетерогенной среды с беспорядочно распределенными эллипсоидальными включениями определяется выражением

$$\sigma_{\text{эф}} = \sigma_2 + \frac{(1-N)(\sigma_1 - \sigma_2)}{1 + \frac{N}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + x_i \varepsilon_1}} + \frac{\frac{N}{3}(1-N)(\sigma_2 \varepsilon_1 - \sigma_1 \varepsilon_2)}{\left(1 + \frac{N}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + x_i \varepsilon_1}\right)^2} \times \times \sum_{i=1}^3 \frac{(x_i + 1)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + x_i \varepsilon_1)^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  — удельные электропроводности на СВЧ матрицы и включений;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  — относительные диэлектрические проницаемости матрицы и включений на СВЧ;  $N$  — удельное объемное содержание включений;  $x_i$  — фактор формы, учитывающий соотношение осей эллипсоидов и их ориентацию относительно вектора электрического поля.

При сферических включениях  $x_1 = x_2 = x_3 = 2$ . Для широкого класса полупроводников, используемых в аморфном состоянии,  $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2$  и  $\sigma_1 \gg \sigma_2$ . При  $N < 0,3$  и таких условиях из (1) нетрудно получить

$$N = \frac{\sigma_{\text{эф}} - \sigma_1}{\frac{9\sigma_2 \varepsilon_1^2}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)^2} - \sigma_1}. \quad (2)$$

Это выражение позволяет определять объемное содержание структурно упорядоченных областей в аморфных полупроводниках по

измеренному на СВЧ ( $f \gg f_{\text{дисп}}$ ) значению удельной электропроводности при известных  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ . Для селена, кремния, некоторых халькогенидных стекол получение этих сведений не представляет трудностей, поскольку они могут существовать как в аморфном, так и в полностью кристаллическом состоянии. Однако возможная зависимость  $\sigma_2$  от концентрации примеси и степени совершенства структуры значительно усложняет реальную постановку исследований. Поэтому одной из важных задач современного развития СВЧ-метода является осуществление двухпараметрового контроля  $N$  и  $\sigma_2$ .

С этой целью можно, например, одновременно с измерением  $\sigma_{\text{эф}}$  осуществлять измерение эффективной диэлектрической проницаемости образцов. При указанных выше приближениях

$$\epsilon_{\text{эф}} = \epsilon_2 + \frac{(1 - N)(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 + N \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}}. \quad (3)$$

Параметры  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  можно считать практически не зависящими от степени легирования областей по сравнению с  $\sigma_2$ .

Для реализации СВЧ-метода удобны вакуумные конденсаты полупроводников на диэлектрических подложках. Такие образцы обычно помещают в максимум электрической компоненты СВЧ-поля резонаторного измерительного преобразователя (ИП).

В работе [5] приведены типичные изотермы кинетики кристаллизации аморфных конденсатов Se при температурах 70—90 °С, построенные на основе экспериментальных данных изотермического изменения  $\sigma_{\text{эф}}$  на частоте 9,37 ГГц.

Анализ результатов дополнительных исследований показывает, что более подходящим является переход на рабочие частоты около 35 ГГц. При этом возможно использование резонаторного ИП с  $H_{012}$ -видом колебаний, состоящего из двух соосных частей. Образец располагается между ними с высокой фиксацией положения. Применяя настроечные поршни в обеих частях, можно оптимизировать положение образца в СВЧ-поле ИП по требуемым метрологическим показателям. В частности, изменяя положение образца относительно одного из поршней и подстраивая ИП в резонанс другим поршнем, можно увеличивать или уменьшать степень включения.

Если кинетика кристаллизации оценивается по соотношению (2), то регистрация данных осуществляется по изменению коэффициента передачи СВЧ-мощности через ИП:

$$\sqrt{\frac{P_0}{P_1(t)}} - 1 = \frac{\frac{\Delta Q_1(t)}{Q_1}}{1 + 2\xi_0 \left[ 1 + \frac{\Delta Q_1(t)}{Q_1} \right]}, \quad (4)$$

где

$$\frac{\Delta Q_1(t)}{Q_1} \approx \left[ \frac{2}{Q_0 \Delta \sigma_{\text{эф}}(t) \eta} + 1 \right]^{-1}; \quad (5)$$

$\Delta Q_1(t)/Q_1$  — относительное изменение добротности ИП;  $Q_0$  — добротность ИП без образца;  $\xi_0$  — коэффициент связи ИП с волноводным трактом;  $\eta$  — коэффициент включения образца в поле ИП.

При оценивании кинетики по соотношению (3) регистрация данных осуществляется по изменению резонансной частоты ИП

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \eta(\epsilon_{\text{эф}} - 1). \quad (6)$$

Обычно в обоих вариантах образец располагается в пучности СВЧ-электрического поля ИП. Из анализа приближенных выражений (5) и (6) следует новый важный вывод о том, что в качестве непосредственно измеряемой величины целесообразно использовать фазовый сдвиг  $\varphi$  СВЧ-волны, прошедшей через ИП с образцом:

$$\text{tg } \varphi = 2Q_1(t) \frac{\Delta f(t)}{f_0} = \frac{2\omega_0 \epsilon_0 (\epsilon_{\text{эф}} - 1)}{\sigma_{\text{эф}}}, \quad (7)$$

где  $\omega_0 = 2\pi f_0$ ;  $\epsilon_0$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Результат этих измерений практически не зависит от геометрии образца и отклонений его расположения в поле от номинала. Кроме того, на результат таких измерений не влияют неидеальность характеристики СВЧ-детектора и нестабильность мощности СВЧ-генератора.

Более точный анализ данного аспекта можно произвести путем численного исследования дисперсионного уравнения, описывающего  $H_{012}$ -ИП с образцом в одномодовом приближении [8],

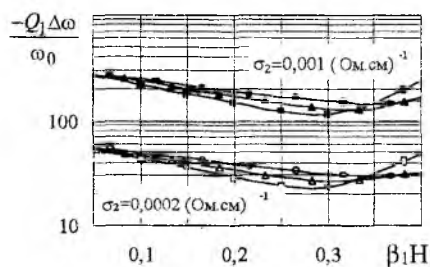
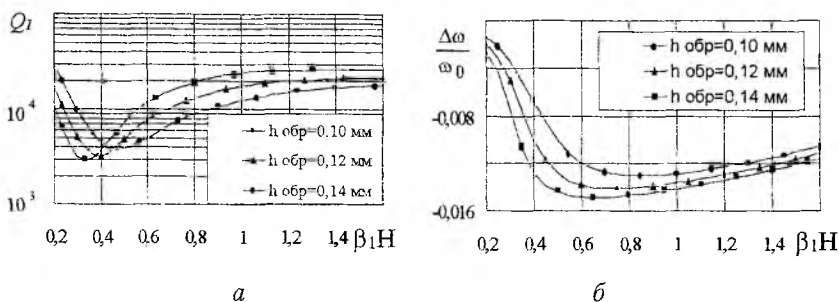
$$\operatorname{tg} \gamma_1 z_1 = -\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{\operatorname{tg} \gamma_2 h_2 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \operatorname{tg} \gamma_1 H}{1 + \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \operatorname{tg} \gamma_1 H \operatorname{tg} \gamma_2 h_2}, \quad (8)$$

где  $\gamma_1, \gamma_2$  — комплексные постоянные распространения СВЧ-волны в свободной части резонатора и образце,

$$\gamma_i = \alpha_i + j\beta_i = \omega_0 \sqrt{\epsilon_0 \mu_0} \left(1 - j \frac{1}{2Q_1}\right) \left(1 + \frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right) \left[\epsilon_i \left(1 - j \frac{\sigma_i}{\omega \epsilon_0 \epsilon_i}\right) - \Theta\right]^{1/2}; \quad (9)$$

$h_2$  — толщина образца;  $H$  — расстояние от образца до настроечного поршня.

На рис. 1 представлены зависимости  $Q_1, \Delta\omega/\omega_0$ , и их произведения от степени включения образца в поле ИП. В данном случае степень включения характеризуется параметром  $\beta_1 H$ . Обращает на себя внимание наличие в области  $\beta_1 H = 0,3$  участка с сильным влиянием образца на параметры ИП.



6  
Рис. 1

В предшествующих работах это обстоятельство не отмечено. Между тем из него вытекает, что существует более сильное, чем влучности, включение образца в поле ИП. Теоретические оценки получили экспериментальное подтверждение. Связан этот факт со специфичным "четвертьволновым" включением образца, перераспределяющим поле между образцом и свободной частью ИП. Целесообразность его использования для сильного включения образца должна отдельно рассматриваться в каждом случае. Здесь же отметим, что вывод о метрологической эффективности соотношения (7) получил и более строгое теоретическое обоснование, и экспериментальное подтверждение. На рис. 2 представлены изотермы кинетики кристаллизации вакуумных конденсатов Se при температурах 90 °С (кривые 1, 2), 80 °С (кривая 3) и 70 °С (кривая 4), рассчитанные по результатам измерения  $\sigma_{эф}$  на частоте 35 ГГц описанным выше фазовым методом. Исследуемые образцы, отвечающие кривым 1 и 2, различались аморфными модификациями. Процедура измерений в этом случае существенно проще, чем описанная в предшествующих работах, а точность оценок значительно выше. При расчетах использовались:  $\sigma_1 = 2,3 \cdot 10^5$  (Ом·см)<sup>-1</sup>;  $\sigma_2 = 0,42 \cdot 10^2$  (Ом·см)<sup>-1</sup>;  $\epsilon_1 = 6,24$ ;  $\epsilon_2 = 8,5$ .

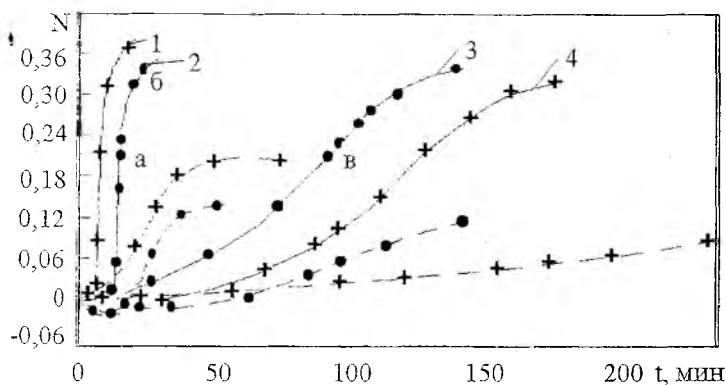


Рис. 2

Характер изотерм, значения максимальных скоростей кристаллизации соответствуют данным работы [5]. В некоторых точках (а, б, в) для сравнения степень кристаллизации оценивалась по измерениям  $\sigma_{эф}$  обычным методом передачи [4].

На рис. 2 пунктиром изображены изотермы, вычисленные по параллельным измерениям  $\epsilon_{эф}$  на одних и тех же образцах и в том же процессе.

Очевидно, что на начальной стадии имеются существенные различия. Однако нельзя однозначно объяснять их вкладом в (2) степени легирования структурно упорядоченных областей через  $\sigma_2$ . Более детальные исследования показали, что скорее всего вклад влаги в  $\varepsilon_{эф}$  делает результаты, полученные по формулам (3) и (6), сомнительными.

Кроме того, чувствительность  $\varepsilon_{эф}$  к  $N$  существенно меньше по сравнению с  $\sigma_{эф}$  из-за малой разницы  $\varepsilon_2$  и  $\varepsilon_1$ . Поэтому влияние смещения положения образца и неточности фиксирования других параметров геометрии ИП более значительны при определении  $N$  из (3) и (6).

Другое, также весьма важное применение техники СВЧ для изучения аморфных полупроводников, связано с исследованием их фотопроводимости при СВЧ-смещении [9]. Освещение образца в СВЧ-ИП излучением из области его фоточувствительности приводит к модуляции добротности ИП и соответствующей модуляции выходного напряжения СВЧ-детектора, регистрирующего прошедшую через ИП СВЧ-мощность. Такой сигнал от освещения принято называть сигналом фотопроводимости образца при СВЧ-смещении.

Так как для поликристаллических и аморфных фотопроводников  $\sigma_2 \gg \sigma_1$ , на СВЧ сигнал фотопроводимости практически полностью определяется фотопроводимостью структурно упорядоченных областей  $\Delta\sigma_{эф}$ . Обычно в комплексных исследованиях таких материалов на постоянном токе и СВЧ это обстоятельство используется для оценки вклада упорядоченной фазы в фоточувствительность материала.

Ниже рассматривается возможность исследования кинетики частичной кристаллизации аморфных фотопроводников по изменению сигнала фотопроводимости на СВЧ.

Анализируя теоретические соотношения для сигнала фотопроводимости в виде модуляции напряжения на выходе СВЧ-детектора освещением образца в ИП, приходим к следующим выражениям:

$$\frac{\Delta U_{\Phi}}{U_1} = \frac{2\xi_0}{(1+2\xi_0)^2} \frac{\Delta Q_{\Phi}(t)}{Q_1(t)} = \frac{2\xi_0}{1+2\xi_0} Q_1(t) \eta \Delta\sigma_{эф}(t); \quad (10)$$

$$Q_1(t) = \frac{Q_0}{1 + Q_0 \eta \frac{\sigma_{эф}}{\omega_0 \varepsilon_0}}. \quad (11)$$

Если  $Q_0 \eta \frac{\sigma_{эф}}{\omega_0 \varepsilon_0} \gg 1$  (сильное включение образца в поле ИП), то

$$\begin{aligned} \frac{\Delta U_{\phi}}{U_1} &\approx \frac{2\xi_0}{(1+2\xi_0)^2} \frac{\Delta\sigma_{\text{эф.}\phi}}{\sigma_{\text{эф}}} = \\ &= \frac{2\xi_0}{1+2\xi_0} \frac{N(k+1)\Delta\sigma_{2\phi}}{N(k+1)\sigma_2 + (1-N)\sigma_1} \approx \frac{2\xi_0}{1+2\xi_0} \frac{\Delta\sigma_{2\phi}}{\sigma_2}. \end{aligned} \quad (12)$$

При  $Q_0\eta \frac{\sigma_{\text{эф}}}{\omega_0\varepsilon_0} \ll 1$  (слабое включение)

$$\frac{\Delta U_{\phi}^*}{U_1^*} \approx \frac{2\xi_0^*}{(1+2\xi_0^*)^2} \frac{Q_0\eta}{\omega\varepsilon_0} \frac{N\Delta\sigma_{2\phi}(1+k)}{1+Nk}, \quad (13)$$

где  $k = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$ .

Обычно при выделении сигнала фотопроводимости на СВЧ коэффициент связи устанавливают оптимальным:  $\xi_{\text{опт}} = 0,5$ . Тогда при низких значениях  $N$

$$\frac{\Delta U_{\phi}^*}{U_1^*} \approx \frac{Q_0\eta^* N\Delta\sigma_{2\phi}(1+k)}{2\omega_0\varepsilon_0}.$$

Отношение сигналов

$$M \equiv \frac{\frac{\Delta U_{\phi}^*}{U_1^*}}{\frac{\Delta U_{\phi}}{U_1}} = \frac{Q_0\eta^*}{\omega_0\varepsilon_0} \frac{N\sigma_2}{1+Nk}. \quad (14)$$

Используя (1) и (14), получаем

$$\sigma_{\text{эф}} = \frac{\sigma_2 N(1+k)}{1+Nk} + \frac{(1-N)\sigma_1}{1+Nk} = \frac{M \cdot \omega_0\varepsilon_0}{Q_0\eta^*} (1+k) + \frac{1-N}{1+Nk} \sigma_1. \quad (15)$$

Следовательно, по двум независимым измерениям  $\text{tg}\phi$  и  $M$  с помощью уравнений (7), (14) и (15) можно отдельно определять концентрацию  $N$  и удельную электропроводность  $\sigma$  упорядоченных областей.

С использованием такого подхода экспериментально найдено значение удельной электропроводности гексагонального селена:

$\sigma_2 = (0,44 \pm 0,08) \cdot 10^{-2} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ . Оценки этого параметра производились в диапазоне значений  $N$  от 0,01 до 0,05. Отклонение  $\pm 0,08 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$  в первую очередь связано со случайной погрешностью измерений этим способом. Обсуждать вопрос о зависимости  $\sigma_2$  от  $N$  или размера упорядоченных областей исходя лишь из таких данных не представляется возможным.

Кинетика кристаллизации образцов селена оценивалась параллельно по измерению  $\sigma_{\text{эф}}$  и  $\Delta U_{\text{ф}}^* / U_1^*$  (формулы (2) и (13) соответственно). Результаты отражены на рис. 2 точками на сплошных линиях. Систематического различия, как видно из положения экспериментальных точек, не отмечается. Следовательно, анализ кинетики по изменению сигнала фотопроводимости при СВЧ-смещении дает такие же результаты, как и основной вариант СВЧ-метода.

Преимущество его может проявиться в линейности характеристики преобразования и незначительности влияния отклонений параметров СВЧ-детектора от номинальных, если поддерживать значения  $U_1^*$  и  $\xi_0$  на заданном уровне. Для этого целесообразно использовать установку, выполненную по отражательной схеме. В ней легко поддерживать в процессе кристаллизации образца  $\xi_{\text{опт}} = 1$ . При этом вместо  $U_1$  в (13) будет фигурировать напряжение на СВЧ-детекторе  $U_0$ , характеризующее уровень СВЧ-мощности, падающей на резонатор.

Рассмотренные аспекты существенно уточняют реализацию СВЧ-метода исследования упорядоченных структурообразований в аморфных полупроводниках.

**Список литературы:** 1. *Физика и применение аморфных полупроводников*: Пер. с яп. / Под ред. И. Хамаковы. М.: Мир, 1991. 67 с. 2. Голованов Б.И., Тихонина Н.А., Новиков Г.Ф. Изучение электронно-дырочной рекомбинации в хлориде серебра методом микроволновой фотопроводимости // Журн. науч. и прикл. фот. 1996. Т. 41, № 6. С. 48—52. 3. *Аморфные полупроводники и приборы на их основе*: Пер. с яп. / Под ред. И. Хамаковы. М.: Металлургия, 1986. 375 с. 4. Гордиенко Ю.Е. Применение техники СВЧ для неразрушающего контроля селеновых электрофотографических пластин и мишеней рентгеновидиконов // Электрон. техника. Сер. 8. 1973. Вып. 5. С. 70—76. 5. Гордиенко Ю.Е., Костенко В.Л. Кинетика кристаллизации аморфных конденсатов селена // Кристаллография. 1976. № 2. С. 352—355. 6. Macdonald I.R. Theory of ac space charge polarization effects in photoconductors, semiconductors and electrolytes // Phys. rev. 1983. Vol. 92, N 1. P. 4—17. 7. Трухан Э.М. Дисперсия диэлектрической проницаемости гетерогенных систем // Физика твердого тела. 1962. Т. 4, вып. 12. С. 3496—3511. 8. Гордиенко Ю.Е. Резонаторные измерительные преобразователи в диагностике микрослоистых структур // Радиотехника. 1996. Вып. 100. С. 253—260. 9. Захарова Н.Б., Черкасов Ю.А. Аморфные аналоги кристаллических структур селена и их спектральные и фотоэлектрические свойства // Физика твердого тела. 1970. Т. 12, вып. 7. С. 1978—1980.

*Харьковский государственный технический университет радиозлектроники*

*Поступила в редколлегию 11.03.98*