

Исследование структуры аморфной полупроводниковой системы As—Se релаксационными методами

© Р.А. Кастро[¶], В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Т.В. Татуревич

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 мая 2011 г. Принята к печати 1 июня 2011 г.)

Представлены результаты комплексного исследования релаксации темнового тока в длинновременной области МДМ структуры на основе тонкопленочной халькогенидной системы As—Se. Оценены значения параметров, характеризующих электронные процессы, происходящие в приконтактных слоях исследуемых соединений. Обнаружено совпадение природы механизмов проводимости и накопления заряда. Вычислена функция распределения времен релаксации и установлена ее структурная чувствительность к таким технологическим факторам, как изменение стехиометрии состава и способа изготовления экспериментальных образцов.

1. Введение

Проблема управления электронными свойствами аморфных пленок неупорядоченных материалов, в частности халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), является актуальной задачей физики конденсированного состояния. Одно из направлений решения данного вопроса связано с исследованиями влияния примесей различных металлов, а также отклонения от стехиометрии на проводимость ХСП, что обусловлено перспективностью получения гомогенных $p-n$ -переходов на их основе [1–3]. С другой стороны, эта задача может решаться путем изучения воздействия модифицирования данных соединений (изменения атомной структуры при сохранении химического состава) на их физические свойства [4].

Энергетическое распределение локальных состояний, обусловленное наличием релаксаторов различной природы, оказывает значительное влияние на процесс поляризации, а также на кинетику этого процесса для многих классов веществ — полимеров, жидких диэлектриков, ХСП [5]. Данное обстоятельство обуславливает перспективность использования анализа особенностей тока изотермической релаксации в качестве метода выявления энергетической структуры локализованных центров. Одними из таких методов, достаточно часто используемыми в последнее время, являются: изучение эстафетного механизма переноса заряда в системах металл–диэлектрик–металл (МДМ) [6–8], а также расчет функции распределения времен релаксации (ФРВР) и характеристик, связанных с ней, для различных халькогенидных стеклообразных и аморфных полупроводников [9,10].

Последнее обстоятельство обусловлено тем, что для широкого класса ХСП выявлен недебаевский характер механизма дисперсии, связанный со спектром времен релаксации τ_i , что указывает на существование в этих материалах набора релаксаторов с различными временами релаксации.

Цель предлагаемой работы — исследование релаксационных свойств, а также спектра релаксаторов и энергетического распределения плотности заряженных дефектных состояний в аморфных слоях AsSe и в аморфных слоях As₂Se₃, приготовленных разными методами.

2. Методика эксперимента

Слои As₂Se₃, AsSe были изготовлены методом термического испарения (ТИ) в вакууме. Слои получались испарением размельченного порошка триселенида мышьяка соответствующего состава, засыпаемого в танталовую подложку открытого типа; давление остаточных газов составляло $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. Помимо этого, для проведения эксперимента использовались аморфные слои As₂Se₃ (ВЧ), которые изготавливались на установке ионно-плазменного высокочастотного распыления типа УРМ-3-021 на частоте электромагнитного поля 13.6 МГц, в атмосфере аргона при давлении $8 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Толщина полученных пленок была ~ 1 мкм. В сэндвич-структурах Al–As₂Se₃–Al, Al–AsSe–Al площадь перекрытия электродов составляла 14.0 мм². Поляризация аморфных слоев осуществлялась при использовании источника постоянного напряжения ($U = 0.02–1$ В), что позволяло создавать поля напряженностью $E = 10^2–10^4$ В/см. Температура исследуемых образцов менялась в пределах $T = 294–344$ К. Ток регистрировался с помощью электрометрического усилителя В7-30, самопишущего потенциометра ПДП-4, а также генератора сигналов специальной формы Г6-15, обеспечивающего напряжение развертки [8,10].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Особенности механизма переноса заряда в исследуемых системах

Практически для всех типов пленок экспериментальные временные зависимости тока $I(t)$, снятые как при

[¶] E-mail: recastro@fromru.com

разных E , так и при разных T , подчиняются гиперболическому закону: $I = At^{-n}$, что позволяет выделить две существенно разные фазы релаксационного процесса: быструю при $t < t_1$ ($t_1 \sim 10$ с) и медленную при $t > t_1$. Исключение составляют кривые изотермической токовой релаксации (ИТР) для AsSe. В этом случае начиная с $T \approx 314$ К временная зависимость тока описывается экспонентой (рис. 1).

Помимо этого, установлено, что кривые ИТР для всех типов пленок при увеличении температуры и кривые спада темнового тока для ВЧ-слоев, снятые при различных значениях напряженности электрического поля, прикладываемого к образцам, при росте E практически не изменяют угол наклона по отношению к осям координат. Вместе с тем тот же параметр для ТИ-пленок (как As₂Se₃, так и AsSe) при увеличении напряженности поля существенно меняется (рис. 2).

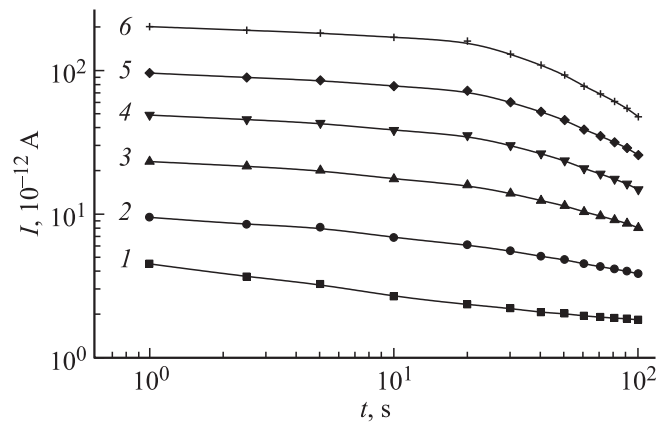


Рис. 1. Зависимости $I(t)$ для AsSe при разных температурах T , К: 1 — 294, 2 — 304, 3 — 314, 4 — 324, 5 — 334, 6 — 344. $E = 10^3$ В/см.

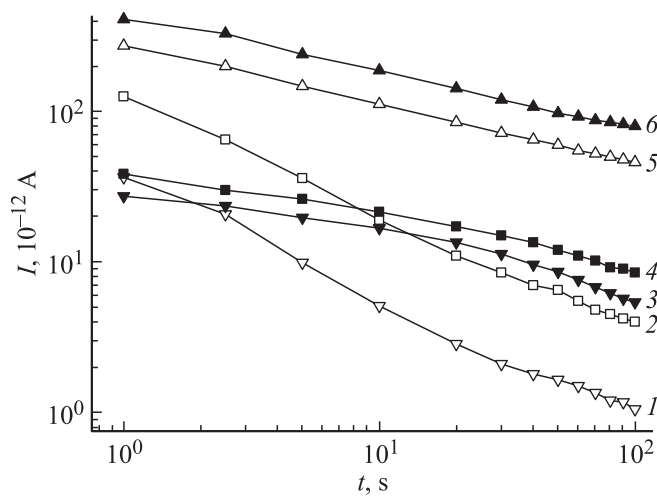


Рис. 2. Кривые спада темнового тока для образцов As₂Se₃ (ТИ) (1, 2, 5) и образцов As₂Se₃ (ВЧ) (3, 4, 6) при значениях напряженности электрического поля $E = 6 \cdot 10^2$ (1, 3), 10^3 (2, 4), 10^4 В/см (5, 6). $T = 294$ К.

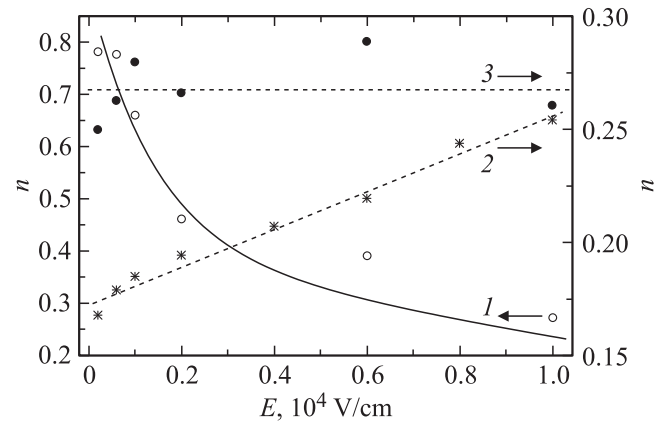


Рис. 3. Зависимости $n(E)$: 1 — As₂Se₃ (ТИ), 2 — As₂Se₃ (ВЧ), 3 — AsSe (ТИ). $T = 294$ К.

Еще одна особенность экспериментальных характеристик обнаруживается при рассмотрении влияния варьирования внешних параметров воздействия (E, T) и технологического фактора (способ изготовления образцов, отклонение от стехиометрии исходного состава) на закономерности изменения показателя степени n гиперболической зависимости спада темнового тока от времени: $I(t) = At^{-n}$.

Так, в частности, как следует из рис. 3, для исходного состава (As₂Se₃) исследуемой системы (As–Se) характеристики $n(E)$ для ВЧ- и ТИ-слоев имеют противоположный характер. Если из экспериментальных кривых $I(t)$, снятых при разных E , для ТИ-слоев следует спадающая экспоненциальная зависимость n от E (кривая 1), то для ВЧ-слоев — возрастающая линейная кривая (2). Что касается того же параметра n в случае пленок, приготовленных с отклонением от стехиометрии исходного состава, то, согласно данным рис. 3 (кривая 3), для AsSe n флуктуирует около определенного постоянного значения (0.253–0.289).

Для дальнейшего рассмотрения особенностей релаксационного процесса представлялось интересным проанализировать более подробно длинновременную составляющую поляризационного тока ($t > t_1$). Как было сказано выше, для этих целей в последнее время достаточно часто привлекается теория „эстафетного“ механизма переноса заряда в системах металл–диэлектрик–металл [6–8].

Одним из основных положений данной модели [11] является то, что перенос инжектированных из контакта в образец носителей заряда происходит не через зону проводимости, а по локальным центрам, расположенным в запрещенной зоне полупроводника. В этой ситуации наличие потенциального барьера на границе коллекторный электрод–полупроводник приводит к накоплению значительного заряда в приконтактной области, влияющего на перенос носителей заряда.

В результате этого наблюдаются уменьшение тока во времени действия прикладываемого напряжения U , ги-

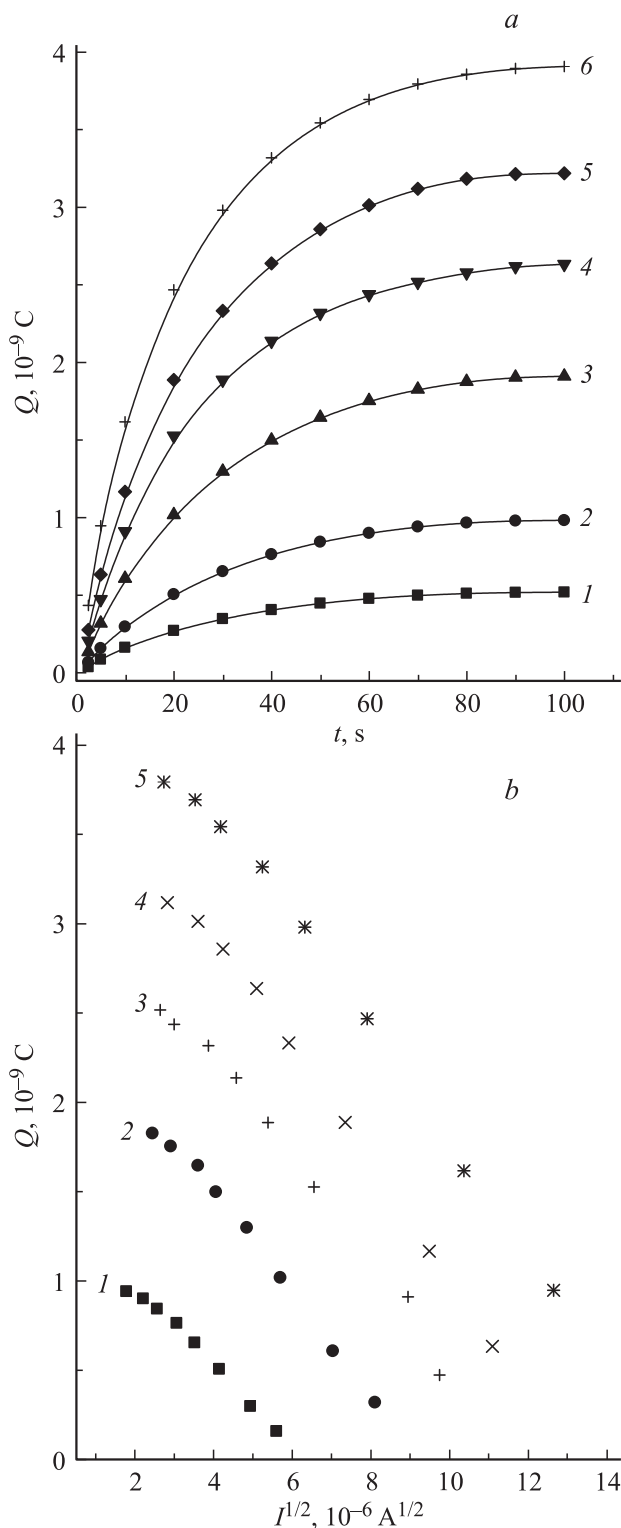


Рис. 4. *a* — кривые $Q(t)$ для As_2Se_3 (ВЧ) при $E = 10^3$ (1), $2 \cdot 10^3$ (2), $4 \cdot 10^3$ (3), $6 \cdot 10^3$ (4), $8 \cdot 10^3$ (5), 10^4 В/см (6). *b* — зависимости величины заряда, накопленного за фиксированные промежутки времени действия поля, от значений тока, соответствующих концам этих промежутков, для образцов As_2Se_3 (ВЧ) при $E = 2 \cdot 10^3$ (1), $4 \cdot 10^3$ (2), $6 \cdot 10^3$ (3), $8 \cdot 10^3$ (4), 10^4 В/см (5).

стерезис вольт-амперных характеристик, специфические особенности зависимости заряда Q от величины тока ($Q \propto I^{1/2}$ в любой момент времени) и от t [11]:

$$Q = \frac{UC_k t}{(t + \tau_k)}, \quad (1)$$

где C_k — электрическая емкость контакта, τ_k — характеристическая постоянная времени, равная

$$\tau_k = \frac{L^3}{\mu_3 d_k U}, \quad (2)$$

L — толщина образца, μ_3 — эффективная подвижность заряда, переносимого через запрещенную зону, d_k — толщина, соответствующая емкости контакта.

Помимо этого, в [8], где с привлечением „эстафетного“ механизма токопереноса изучалось воздействие легирующей добавки на релаксационные процессы в структурах, подобных исследуемым соединениям, было выяснено, что введение висмута значительно изменяет характеристики приповерхностной области аморфных слоев триселенида мышьяка, что в свою очередь существенно влияет на перенос носителей заряда.

В нашем случае для всех составов подобно результатам, предсказываемым теорией [11]: заряд (вычисляющийся по площади под кривой $I(t)$), аккумулируемый в контактном слое, в соответствии с формулой (1) вначале релаксационного процесса интенсивно увеличивался, а затем выходил на насыщение; величина Q была пропорциональна $I^{1/2}$ в любой момент времени (рис. 4, *a, b*). Так же, подобно полученным ранее данным [6–8], вследствие изменения тока во времени вольт-амперные характеристики исследованных структур обнаруживали гистерезис.

Линейность зависимостей $Q(I^{1/2})$ (рис. 4, *b*), позволяет определить значения тока отсечки I_0 (когда $Q = 0$) и заряда отсечки Q_0 ($I = 0$). По методике, описанной в [6–8, 12], с использованием численных значений I_0 и Q_0 были рассчитаны физические величины, характеризующие релаксационные процессы, протекающие в прианодном слое при комнатной температуре: C_k, d_k, μ_3, n_t — концентрация ловушек, ответственных за накопление заряда (см. таблицу, где значения C_k, d_k, μ_3 рассчитаны для $E = 10^3$ В/см).

Для определения влияния температуры T на длинновременную составляющую процесса поляризации на основе экспериментальных кривых ИТР были построены температурные зависимости проводимости (σ) и заряда (рис. 5), что позволило рассчитать соответствующие энергии активации ΔE_σ и ΔE_Q . Как следует из рис. 5, в образцах As_2Se_3 (ТИ) ход температурной зависимости Q повторяет ход $\sigma(T)$. При этом и $Q(T)$, и $\sigma(T)$ подчиняются экспоненциальному закону $\propto \exp(-\Delta E_{\sigma, Q}/kT)$; при увеличении T наблюдается рост этих характеристик с энергией активации $\Delta E_\sigma \approx \Delta E_Q \approx 0.35$ эВ. Данные результаты говорят о совпадении природы механизмов

Физические параметры, характеризующие электронные процессы

Слой	$C_k,$ $10^{-9} \Phi$	$d_k,$ м	$n_t,$ см^{-3}	$N_F,$ $10^{18} \text{см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$	$\mu_3,$ $10^{-8} \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
As ₂ Se ₃ (ВЧ)	5.8	$2.1 \cdot 10^{-7}$	$8.1 \cdot 10^{15}$	1.7–3.1	1.77
As ₂ Se ₃ (ТИ)	4.7	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$5.4 \cdot 10^{15}$	1.2–2.6	9.4
AsSe (ТИ)	20	$6.2 \cdot 10^{-8}$	$6.6 \cdot 10^{16}$	5.0–6.0	3

проводимости и накопления заряда [7,12] и об активационном характере этих процессов.

Дополнительным косвенным подтверждением сделанных выводов служит сравнительный анализ характеристической постоянной $\tau_k(2)$, по физическому смыслу представляющей собой время зарядки приконтактной области, и постоянной времени τ_e , определявшейся как время спада значения тока в e раз. Как следует из рис. 6, полевые зависимости $\tau_k(E)$ и $\tau_e(E)$ для слоев As₂Se₃ (ТИ), по крайней мере качественно, хорошо согласуются друг с другом.

Из дальнейшего анализа полученных результатов следует, что значения энергии активации ΔE_σ , рассчитан-

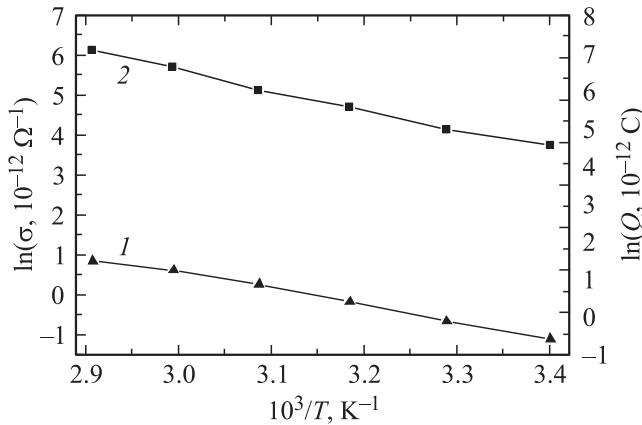


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости (1) и величины накопленного заряда (2) для пленок As₂Se₃ (ТИ) при $E = 10^3 \text{ В/см}$ и $t = 100 \text{ с}$.

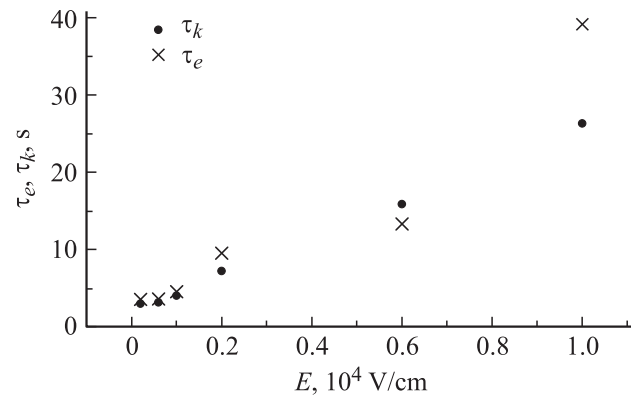


Рис. 6. Зависимости $\tau_k(E)$ и $\tau_e(E)$ для образцов As₂Se₃ (ТИ).

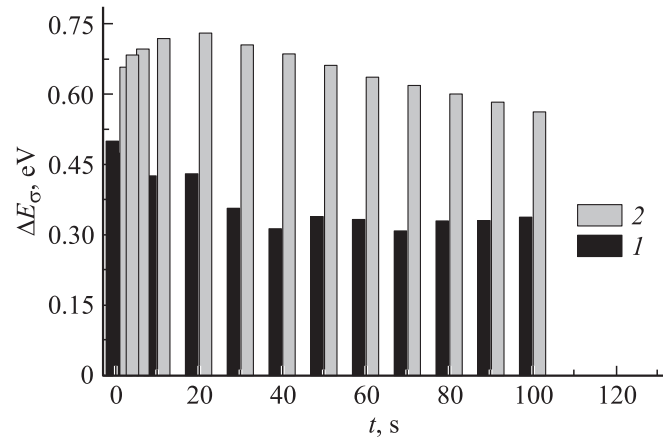


Рис. 7. Гистограммы значений энергии активации проводимости для различных стадий кинетики поляризационного процесса в ТИ-слоях: 1 — As₂Se₃, 2 — AsSe.

ные для различных стадий кинетики тока поляризации (рис. 7), являются максимальными на начальном этапе релаксационного процесса. Это свидетельствует об участии в образовании контактной емкости самых глубоких состояний. Помимо этого, на основании приведенных данных можно сделать вывод о прямой связи между изменением структуры исследуемых соединений, обусловленным отклонением от стехиометрии исходного состава (As–Se), и энергией активации проводимости поляризационного процесса.

Как следует из рис. 7, значения ΔE_σ повышаются при переходе от As₂Se₃ (0.35–0.5 эВ) к AsSe (0.57–0.66 эВ). Отклонение от стехиометрии приводит к увеличению дефектности исследуемой структуры — росту количества межцепочечных гомополярных связей As–As [13]. Наличие последних влияет на энергетический спектр ловушек. Переход от As₂Se₃ к AsSe сопровождается существенным изменением плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми N_F (в объемных областях данных составов) и концентрации ловушек n_t в приповерхностных слоях, а также значительным уменьшением подвижности μ_3 (см. таблицу). Последнее обстоятельство, скорее всего, обусловлено увеличением актов рекомбинации (связанных с увеличением как N_F , так и n_t) при эстафетном режиме переноса носителей заряда через запрещенную зону по ловушкам (являющегося, по мнению авторов [11,12], основным механизмом про-

димости, наблюдаемым в МДМ структурах на основе высокоомных полупроводников, для которых характерно наличие в запрещенной зоне локализованных центров с глубокими уровнями захвата).

Еще большие изменения подвижности наблюдаются при переходе от ВЧ-слоев ($\mu_3 \approx 1.77 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) к ТИ-слоям ($\mu_3 \approx 9.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Как известно, дрейфовая подвижность является структурно-чувствительным параметром, что позволяет связать наблюдаемые особенности данной характеристики со специфическими свойствами спектра локализованных состояний, присущими исследуемым составам. Согласно существующим представлениям [14], спектр локализованных состояний в ТИ-пленках содержит глубокие ловушки для электронов, что и обуславливает их дырочную проводимость; в противоположность этому в ВЧ-пленках установлен биполярный перенос носителей заряда, что может свидетельствовать об одинаковом распределении по энергиям ловушек для электронов и дырок, в качестве которых выступают заряженные дефекты D^+ , D^- с отрицательной корреляционной энергией [15]. Более того, авторы работ [4,16] (изучавшие электрические и оптические свойства аморфных пленок As_2S_3 , As_2Se_3 , приготовленных методами термического испарения в вакууме и ионно-плазменного высокочастотного распыления) утверждают, что в отличие от ВЧ-слоев, для которых наблюдается совпадение величины дрейфовой подвижности электронов и дырок, в ТИ-образцах подвижность дырок значительно превосходит значение подвижности электронов (что характерно для большинства ХСП [3,15]).

С точки зрения авторов работы [4], причиной, обуславливающей специфические особенности электрических свойств ВЧ- и ТИ-слоев, наблюдавшиеся в [4,16], является наличие в основной матрице аморфной структуры включений с повышенным содержанием связей As–As, характерных для пленок, приготовленных способом ионно-плазменного высокочастотного распыления. Исходя из вышеизложенного вполне разумно предположить, что как n_t , так и N_F должны быть наибольшими в слоях, приготовленных с отклонением от стехиометрии исходного состава и, напротив, наименьшими в ТИ-пленках As_2Se_3 , что и наблюдалось в наших экспериментах (ср. n_t , N_F для образцов всех типов).

Дополнительное подтверждение сделанных выводов обнаруживается при рассмотрении функции распределения времен релаксации (и характеристик, связанных с ней), используемой для дальнейшего анализа релаксационных процессов, происходящих в изучаемых структурах.

3.2. Спектр релаксаторов в исследуемых составах

Гиперболический характер спада экспериментальных кривых в пленках As_2Se_3 (ТИ, ВЧ) и AsSe указывает на отклонение от экспоненциального дебаевского

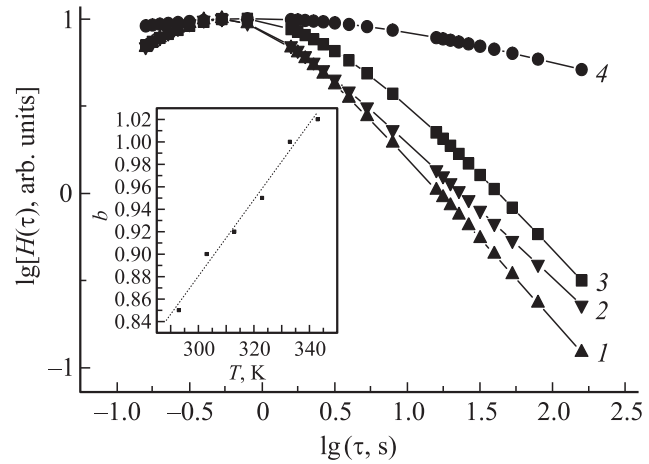


Рис. 8. ФРВР для образцов As_2Se_3 (ТИ) (1, 2) и As_2Se_3 (ВЧ) (3, 4). T , К: 1, 3 — 295; 2, 4 — 305. На вставке — температурная зависимость параметра распределения b в слоях As_2Se_3 (ТИ).

механизма дисперсии $I(t) \propto \exp(-t/\tau)$, что связано с существованием набора релаксаторов со спектром времен релаксации τ . Как было указано выше, данное обстоятельство позволяет описывать свойства изучаемых систем с помощью ФРВР, расчет которой производится на основе экспериментальных кривых $I(t)$.

Величина ФРВР $H(\tau)$ вычисляется как [9]

$$H(\tau) = \frac{(I_g - I_e) \sin(\pi b/2)}{\pi [\cosh bu + \cos(\pi b/2)]}, \quad (3)$$

где $u = \ln(\tau/\tau_0)$. Значения τ_0 и b определяются графически согласно уравнению

$$I(t) = I_e + \frac{I_g - I_e}{1 + (t/\tau_0)^b}, \quad (4)$$

где I_e и I_g — экстремальные значения тока при больших (конечных) и малых (начальных) временах соответственно, t_0 и b — эмпирические постоянные, $t_0 \equiv \tau_0$.

На рис. 8 представлена ФРВР для As_2Se_3 (ТИ, ВЧ) при двух температурах. В рассмотренном температурном интервале для обоих составов наблюдается тенденция к расширению („размазыванию“) спектра времен релаксации с ростом T , но при этом имеется существенное различие. Если для ВЧ-слоев это расширение достаточно сильное, то для ТИ-слоев оно более плавное. Эта тенденция сохраняется во всем исследованном температурном диапазоне, что наглядно показывает линейная зависимость параметра распределения b от температуры в ТИ-пленках (см. вставку на рис. 8). Данные особенности ФРВР могут быть связаны с теми же отличиями в спектре локализованных состояний, характерными для образцов обоих типов, которые были описаны выше.

Функция распределения времен релаксации для As_2Se_3 (ТИ) и AsSe при комнатной температуре по логарифмической шкале времен приведена на рис. 9. Как

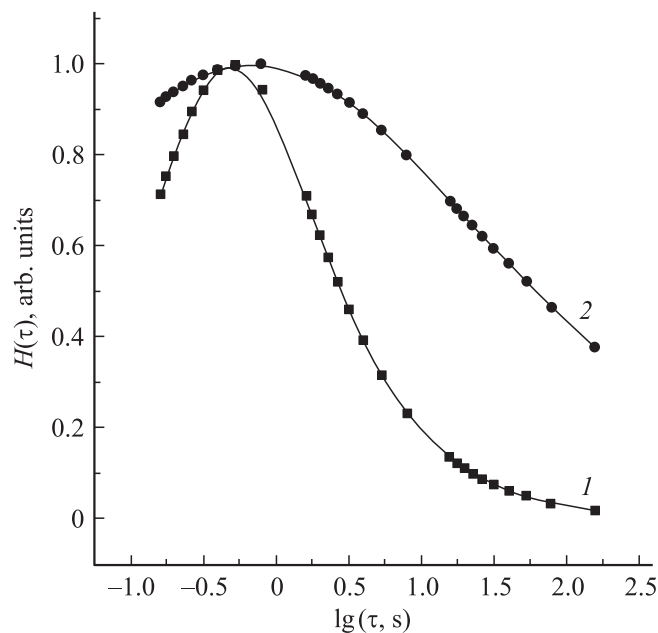


Рис. 9. Вид функции распределения времен релаксации для ТИ-слоев As_2Se_3 (1) и AsSe (2) при комнатной температуре.

следует из рисунка, ФРВР для AsSe (кривая 2) охватывает более широкий спектр значений, что также обусловлено особенностями распределения локализованных состояний, характерных для слоев системы $\text{As}-\text{Se}$.

4. Заключение

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы. Изменение состава и способа изготовления экспериментальных образцов исследованной системы ХСП $\text{As}-\text{Se}$ сопровождается существенными преобразованиями в спектре локализованных состояний, определяющими процессы переноса и накопления заряда, что в значительной степени обусловлено появлением дополнительных связей $\text{As}-\text{As}$. Установлено, что основными механизмами релаксации являются: накопление носителей заряда в приэлектродной области и перенос носителей заряда по локализованным центрам. Обнаружено совпадение природы механизмов проводимости и накопления заряда. Особенности ФРВР выявляют ее структурную чувствительность к технологическим факторам, таким как способ изготовления образцов и изменение состава, что может быть использовано для дальнейшего исследования электронных свойств ХСП.

Список литературы

- [1] Н.И. Калмыкова, Т.Ф. Мазец, Э.А. Сморгонская, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **23** (2), 297 (1989).
- [2] В.Л. Аверьянов, Б.Т. Коломиец, В.М. Любин, О.Ю. Приходько. *Письма ЖТФ*, **6**, 577 (1980).

- [3] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина. (СПб., Наука, 1996).
- [4] Sh.Sh. Sarseminov, O.Yu. Prikhodko, A.P. Ryaguzov, S.Ya. Maksimova, V.Zh. Ushanov. *Semicond. Sci. Technol.*, **19** (7), 787 (2004).
- [5] Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро. *Изв. РГПУ им. А.И. Герцена*, **2** (4), 7 (2002).
- [6] С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли, М.М. Асадов, И.А. Мамедбейли, К.М. Ахмедли. *ФТП*, **30** (12), 2154 (1996).
- [7] С.Н. Мустафаева, А.И. Гасанов. *ФТТ*, **46** (11), 1937 (2004).
- [8] Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Р.А. Кастро. *ФТП*, **44** (8), 1038 (2010).
- [9] R.A. Castro, G.A. Bordovsky, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 1560 (2006).
- [10] Р.А. Кастро, В.А. Бордовский, Н.И. Анисимова, Г.И. Грабко. *ФТП*, **43** (3), 382 (2009).
- [11] Б.Л. Тиман. *ФТП*, **7** (2), 225 (1973).
- [12] Б.Л. Тиман, А.П. Карпова. *ФТП*, **7** (2), 230 (1973).
- [13] N. Anisimova, V. Avanesyan, G. Bordovski, R. Castro, A. Nagaytsev. *Proc. VIII Int. Symp. Electrets* (Paris, 1994) p. 136.
- [14] В.И. Микла, Д.Г. Семак, И.П. Михалько. *Изв. вузов. Сер. физ.*, № 5, 66 (1977).
- [15] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [16] Ш.Ш. Сарсембинов, О.Ю. Приходько, А.П. Рязузов, С.Я. Максимова, В.Ж. Ушанов. *Сб. тр. IV Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб., 2004) с. 209.

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of structure of amorphous semiconductor system $\text{As}-\text{Se}$ by relaxation methods

R.A. Castro, V.A. Bordovsky, G.I. Grabko, T.V. Taturevich

Herzen Russian State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia