

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ГАЛОГЕНОВ НА ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ Se—As

Л. П. Казакова, Э. А. Лебедев, А. И. Исаев, С. И. Мехтиева,
Н. Б. Захарова, И. И. Ятлинко

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021,
Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 декабря 1992 г. Принята к печати 10 января 1993 г.)

Исследовано влияние примесей галогенов I, Br, Cl на перенос носителей заряда в халькогенидных стеклообразных полупроводниках состава $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ с $x = 2 \div 10$. Установлено, что примеси Br и Cl при концентрации $10^{-3} \div 10^{-2}$ ат% сильно увеличивают дрейфовую подвижность носителей заряда. Подвижность дырок возрастает на четыре порядка. При этом проводимость увеличивается на порядок и сохраняется высокая кристаллизационная устойчивость материала. Анализ экспериментальных данных показывает, что изменение концентрации собственных заряженных состояний, контролирующей величину дрейфовой подвижности, при введении примесей галогенов связано как с образованием примесных заряженных состояний, так и с уменьшением концентрации исходных нейтральных дефектов.

Из ранее проведенных исследований известно, что дрейфовая подвижность дырок в стеклообразных полупроводниках системы Se—As контролируется захватом на локализованные состояния, распределение которых по энергии может быть описано гауссовской функцией с максимумом, находящимся на расстоянии 0.45 эВ от края валентной зоны, и с полушириной 0.15 эВ [1, 2]. На основании результата сопоставления энергетического положения максимума полученного распределения с энергией активации проводимости и энергии фотонов, излучаемых при люминесценции, был сделан вывод о связи природы этих состояний с собственными заряженными дефектами с орицательной корреляционной энергией (D⁻-центрами) [1, 3, 4]. В соответствии с моделью, развитой в работах [4, 5], концентрацией собственных заряженных дефектов возможно управлять путем легирования примесью, способной образовывать заряженные состояния.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) системы Se—As являются удобным объектом для экспериментального исследования взаимодействия заряженных дефектов с заряженной примесью, в качестве которой в данной работе использовались галогены.

ХСП системы Se—As применяются в ксерографии и видиконной технике, где используются такие их свойства как высокая фоточувствительность и низкая электропроводность. Наличие мышьяка в этих материалах обеспечивает их высокую кристаллизационную устойчивость, но приводит к ухудшению фоточувствительности, что связано с уменьшением дрейфовой подвижности носителей заряда. В связи с этим перспектива расширения области применения ХСП зависит от решения задачи улучшения характеристик переноса в этих материалах при сохранении их высокой кристаллизационной устойчивости.

В настоящей работе были проведены исследования дрейфовой подвижности носителей заряда, электропроводности и кристаллизационной устойчивости в ХСП системы Se—As, легированных галогенами.

Материалом для исследований служили ХСП состава $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ с $x = 2 \div 10$. В качестве примесей использовались галогены I, Br и Cl. Предполагалось, что при легировании галогены могут проявляться как отрицательно заряженные центры и будут влиять на концентрацию собственных заряженных дефектов. Примесь вводилась в процессе синтеза, концентрация ее не превышала 0.5 ат%.

Для исследования дрейфовой подвижности использовалась методика измерения времени пролета носителей заряда через образец [6].

Образцы для измерений имели структуру типа сэндвич и представляли собой пленки толщиной 1—4 мкм, приготовленные методом термического испарения в вакууме 10^{-6} мм. рт. ст. на стеклянные подложки, на которые предварительно наносился нижний электрод из In_2O_3 или алюминия. В качестве верхнего электрода служила напыленная в вакууме полупрозрачная пленка алюминия.

Измерения электропроводности проводились стандартным методом.

Для исследования кристаллизационной устойчивости был разработан метод, использующий свойство пленок ХСП изменять свою прозрачность при кристаллизации. Исследования проводились в режиме выдержки образца при постоянной температуре в интервале $70 \div 90^\circ\text{C}$. Изменение оптической прозрачности пленки материала при кристаллизации фиксировалось с помощью фотодиода, на который направлялся модулированный луч лазера с длиной волны 0.63 мкм, проходящий через образец. Сигнал фотодиода усиливался селективным усилителем, наблюдался на осциллографе и записывался на двухкоординатном потенциометре. Для исключения воздействия окружающей среды при измерениях образец помещался в атмосферу азота. Температура образца контролировалась с помощью термопары.

Экспериментальные результаты

Результаты исследования дрейфовой подвижности показали, что введение в материал примесей брома и хлора приводило к увеличению дрейфовой подвижности как электронов, так и дырок. Причем, чем выше было содержание мышьяка в ХСП, тем при большей концентрации галогена наблюдался эффект увеличения дрейфовой подвижности носителей заряда.

Максимальный эффект был получен в ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$. На рис. 1 и 2 приведены экспериментально установленные в образцах $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ при напряженности электрического поля $1 \cdot 10^4$ В/см зависимости дрейфовой подвижности электронов и дырок от концентрации примесей брома и хлора. Из рисунков видно, что полученные зависимости имеют максимум. Дрейфовая подвижность электронов возрастает от $8 \cdot 10^{-5}$ в исходном материале до 10^{-3} $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ в максимуме при содержании брома 10^{-4} ат% (рис. 1, кривая 1) и до $1.5 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при концентрации хлора $5 \cdot 10^{-3}$ ат% (рис. 2, кривая 1). Особенно сильное увеличение наблюдалось для дрейфовой подвижности дырок. Так, при введении брома подвижность дырок возрастала от $5 \cdot 10^{-5}$ в исходном материале до $3 \cdot 10^{-2}$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при содержании примеси 10^{-3} ат% (рис. 1, кривая 2). Легирование хлором приводило к еще более значительному увеличению подвижности дырок до $8 \cdot 10^{-2}$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при концентрации примеси 10^{-2} ат% (рис. 2, кривая 2).

По мере дальнейшего увеличения концентрации хлора и брома до $5 \cdot 10^{-1}$ ат% наблюдалось уменьшение величины дрейфовой подвижности носителей заряда относительно ее максимального значения при оптимальной концентрации примеси.

Наименее эффективной среди галогенов оказалась примесь йода. При оптимальном ее содержании 0.1 ат% в $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ было получено увеличение дрей-

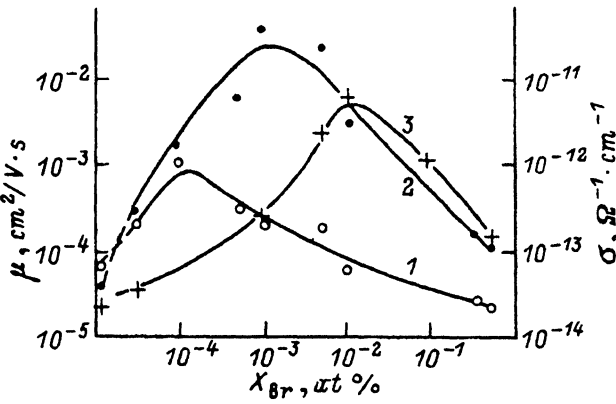


Рис. 1. Зависимости дрейфовой подвижности электронов (1), дырок (2) и электропроводности (3) от содержания брома X_{Br} в $Se_{95}As_5$. Точки пересечения кривых с осью ординат соответствуют значениям дрейфовой подвижности и электропроводности в нелегированном материале.

фовой подвижности дырок на порядок, подвижность электронов уменьшилась в 3 раза.

Максимальное увеличение дрейфовой подвижности было достигнуто при введении наиболее химически активной примеси хлора. Величина подвижности дырок в этом случае возрасла на 4 порядка и практически совпала с ее значением в аморфном селене.

Данные, полученные при исследовании зависимости дрейфовой подвижности от температуры в интервале 20—70 °C в легированных образцах, свидетельствуют о ее активационном характере. Энергия активации дрейфовой подвижности в $Se_{95}As_5$ составила 0.46 эВ для электронов и 0.4 эВ для дырок при содержании брома 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-1}$ ат% соответственно.

В результате измерения электропроводности было установлено, что ее величина возрастает при введении примесей галогенов в исследуемый материал не более чем на два порядка (рис. 1, 2, кривые 3). Как видно из рисунков, зависимость электропроводности от концентрации введенной примеси имеет максимум при значениях концентрации галогена около 10^{-2} ат%. Энергия

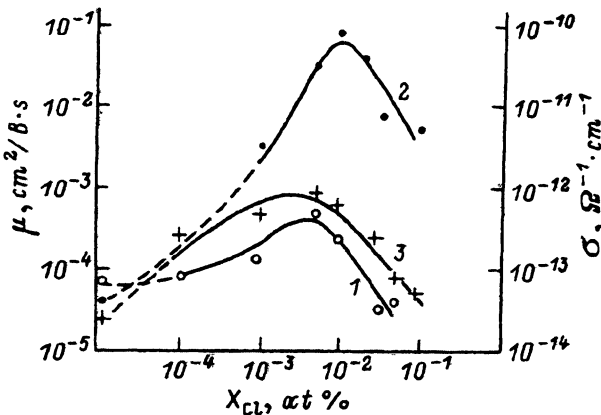


Рис. 2. Зависимости дрейфовой подвижности электронов (1), дырок (2) и электропроводности (3) от содержания хлора X_{Cl} в $Se_{95}As_5$. Точки пересечения кривых с осью ординат соответствуют значениям дрейфовой подвижности и электропроводности в нелегированном материале.

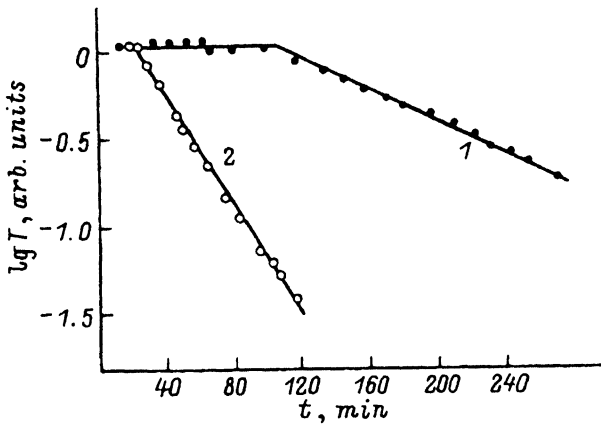


Рис. 3. Зависимость прозрачности пленки селена от времени выдержки при разных температурах выдержки, °С: 1 — 70, 2 — 75.

активации электропроводности при таком содержании примеси уменьшалась приблизительно на 0.1 эВ (от 1 до 0.9 эВ).

Исследование кристаллизационной устойчивости было проведено на слоях ХСП системы Se—As и селена. На рис. 3 приведены типичные зависимости необратимого изменения прозрачности T от времени воздействия температуры, полученные на слоях селена. Как видно из рисунка, зависимость $T(t)$ имеет два участка. На первом участке прозрачность не изменяется. Время, соответствующее длительности этого участка, назовем временем задержки кристаллизации. На втором участке прозрачность уменьшается во времени по экспоненциальному закону, что связано с процессом кристаллизации. Изменение прозрачности в этом случае характеризуется постоянной времени τ , которую можно назвать постоянной времени кристаллизации.

На рис. 3 видно, что при увеличении температуры выдержки происходит значительное уменьшение как времени задержки кристаллизации, так и постоянной времени кристаллизации. При возрастании температуры выдержки от 70 до 75 °С значение τ уменьшалось от 96 до 29 мин. Из экспериментальных данных следует, что время задержки и постоянная времени кристаллизации близки по величине.

Исследования кристаллизационной устойчивости показали, что при переходе в системе Se—As от селена к $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ происходит резкое возрастание значения постоянной времени кристаллизации. Так, за время выдержки 8—10 ч при постоянной температуре в интервале 70÷90 °С практически не наблюдалось изменения оптической прозрачности слоев $\text{Se}_{95}\text{As}_5$. Аналогично вели себя и слои $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью галогенов.

В результате измерений при разных температурах была установлена экспоненциальная зависимость постоянной времени кристаллизации от температуры для селена. Эта зависимость использовалась для проведения сопоставления кристаллизационной устойчивости материалов системы Se—As и селена. Путем экстраполяции зависимости в область более низких температур было получено, что для слоев $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ без примесей и с примесью галогенов величина постоянной времени кристаллизации при температуре 60 °С не менее 1800 ч, в то время как для селена при 60 °С $\tau \approx 17$ ч.

Из полученных данных следует, что постоянная времени кристаллизации для материала системы Se—As, легированного галогенами, превышает по меньшей мере на 2 порядка величину τ , характерную для селена.

Как следует из проведенных исследований дрейфовой подвижности носителей заряда в ХСП состава $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ с $x = 2 \div 10$, в результате введения примесей галогенов в эти материалы достигнуто значительное увеличение дрейфовой подвижности электронов (μ_e) и дырок (μ_h). Наиболее существенным оказалось возрастание подвижности дырок, которое было тем больше, чем выше химическая активность примеси.

На зависимости дрейфовой подвижности от концентрации введенной примеси (рис. 1, кривые 1, 2) можно выделить участки, соответствующие разному характеру поведения μ_e и μ_h . Одновременное возрастание и уменьшение дрейфовых подвижностей электронов и дырок имеет место в области малых и больших концентраций примеси соответственно. При содержании брома от 10^{-4} до 10^{-3} ат% наблюдается участок, на котором подвижность дырок возрастает, а подвижность электронов падает. Подобное поведение μ_e и μ_h имело место также в случае легирования йодом.

Полученные результаты можно объяснить, привлекая известные модели происхождения собственных дефектов и влияния на них заряженных примесей в веществах с неупорядоченной структурой [3-5, 7, 8]. Согласно существующим представлениям, дефекты, контролирующие подвижность, могут образовываться болтающимися связями [3-5] или сильно растянутыми связями в модели мягких центров [7, 8]. В материалах с сильным электрон-фононным взаимодействием собственным дефектам выгодно быть заряженными [3-5] и они образуются из исходных нейтральных состояний D^0 по реакции



Возможно образование заряженных собственных состояний и в модели мягких центров [7, 8].

Заряженные состояния являются ловушками для носителей заряда. Если дрейфовая подвижность контролируется захватом носителей на дискретный уровень ловушек, расположенный на расстоянии $\Delta\epsilon$ от края разрешенной зоны, то известно, что величина ее определяется подвижностью носителей заряда в разрешенной зоне (μ_0), эффективной плотностью состояний в разрешенной зоне (N_c) и плотностью ловушек (N_t): $\mu = \mu_0 (N_c/N_t) \exp(-\Delta\epsilon/kT)$. При предположении, что ловушками являются состояния D^+ и D^- , дрейфовая подвижность электронов и дырок обратно пропорциональна их концентрации

$$\mu_e \sim \frac{1}{[D^+]} \quad \text{и} \quad \mu_h \sim \frac{1}{[D^-]} \quad (2)$$

Вследствие того что атомы галогенов, обладая большим сродством к электрону, легко ионизируются, возможно их проявление в качестве отрицательно заряженной примеси. При наличии в материале отрицательно заряженной примеси A^- , согласно представлениям, развитым в работах [4, 5], должен выполняться закон электронейтральности: $[A^-] + [D^-] = [D^+]$. Количественное соотношение между концентрациями заряженных состояний, образующихся по реакции (1), в соответствии с законом действующих масс записывается в виде $[D^+] [D^-] = [D^0]^2 = \text{const}$. Из последнего уравнения и уравнения электронейтральности следует, что при возрастании концентрации электроотрицательной примеси $[A^-]$ концентрация отрицательно заряженных собственных состояний должна уменьшаться, а концентрация положительно заряженных состояний — увеличиваться.

Таким образом, в соответствии с зависимостями (2) при увеличении концентрации отрицательно заряженной примеси следует ожидать увеличения

подвижности дырок и уменьшения подвижности электронов. Подобный характер поведения μ_e и μ_h наблюдался в эксперименте при легировании примесью брома в ограниченной области значений ее концентрации (рис. 1, кривые 1, 2). Уменьшение μ_h в области относительно высоких концентраций примеси галогена указывает на то, что роль состояний, контролирурующих перенос дырок, переходит от собственных дефектов к заряженной примеси.

Анализ всей совокупности экспериментальных данных свидетельствует о том, что механизм влияния примеси галогена на концентрацию D^+ и D^- -состояний является сложным и не сводится только к образованию отрицательно заряженных центров. Особенности поведения дрейфовых подвижностей носителей заряда в области малых концентраций примеси могут быть обусловлены уменьшением количества исходных собственных дефектов. Известно, что галогены благодаря своей высокой химической активности способны образовывать химические соединения с селеном и мышьяком, поэтому вполне возможно взаимодействие примеси галогена как с болтающейся, так и с растянутой связью, в результате которого формируется более прочная связь. Таким образом может происходить залечивание собственных дефектов в материале, что приведет к увеличению дрейфовой подвижности как электронов, так и дырок.

Привлекая механизм залечивания, можно объяснить прямую зависимость эффективности влияния на μ_h примеси галогена от степени его химической активности.

Совместным влиянием механизмов залечивания и образования отрицательно заряженных примесных центров на дрейфовую подвижность дырок объясняется более значительное ее возрастание по сравнению с подвижностью электронов, к увеличению которой при легировании галогенами приводит только механизм залечивания.

Сдвиг максимума подвижности в область более высоких значений концентрации хлора по сравнению с бромом, видимо, обусловлен относительно большей склонностью хлора к залечиванию, чем к образованию заряженных центров. В связи с этим накопление концентрации отрицательно заряженных центров, достаточной для ограничения дрейфовой подвижности дырок, происходит при введении хлора в области более высоких концентраций примеси, чем в случае легирования бромом.

Что касается электропроводности, то экспериментально наблюдаемый участок ее возрастания при увеличении концентрации примеси галогена может быть обусловлен сдвигом уровня Ферми по направлению к валентной зоне, о чем свидетельствует уменьшение энергии активации электропроводности на 0.1 эВ, которое установлено при легировании бромом и хлором. Увеличение электропроводности также согласуется с представлениями о влиянии заряженных примесных центров на концентрацию собственных дефектов. Так как при наличии в материале отрицательно заряженной примеси необходимая для нейтрализации ее заряда концентрация положительно заряженных собственных дефектов может создаваться за счет перезарядки D^- -центров по реакции $D^- + 2p \rightarrow D^+$ [5], то из количественного соотношения между концентрациями $[D^-]$ и $[D^+]$ для этой реакции следует, что $p^2 \sim [D^+]/[D^-]$, т. е. электропроводность, которая прямо пропорциональна концентрации дырок p , должна возрастать при уменьшении концентрации отрицательно заряженных собственных дефектов.

Уменьшение электропроводности, наблюдаемое в области больших концентраций примеси галогена, может быть обусловлено смещением уровня протекания вследствие влияния на потенциал края валентной зоны отрицательно заряженных примесных центров.

Заключение. В результате проведенной работы при введении примесей галогенов в ХСП системы Se—As получено значительное увеличение дрейфовой подвижности носителей заряда (на 4 порядка) при увеличении электропроводности не более чем на порядок. Установлено, что легирование этих материалов гало-

генами в малых концентрациях не приводило к существенному изменению кристаллизационной устойчивости.

Проведенный анализ полученных данных позволяет сделать вывод о сильном влиянии примесей галогенов на дрейфовую подвижность носителей заряда и указывает на то, что галогены при введении их в ХСП системы Se—As могут проявляться двояким образом: как отрицательно заряженные примесные центры и как активные химические элементы, легко образующие химические соединения с атомами, составляющими матрицу материала. Проявление галогенов в первом качестве приводит к уменьшению концентрации отрицательно заряженных и увеличению положительно заряженных собственных дефектов. Проявляясь во втором качестве, галогены приводят к уменьшению концентрации исходных нейтральных дефектов, вследствие чего происходит уменьшение в материале заряженных собственных состояний обоих знаков.

Сопоставление полученных в работе результатов с известными из литературы данными [9—12] показало, что увеличение дрейфовой подвижности носителей заряда при легировании галогенами ХСП системы Se—As может наблюдаться при концентрациях мышьяка выше 0.5 ат%. В материалах с меньшим содержанием мышьяка и в селене легирование приводит только к увеличению времени жизни носителей заряда, увеличения дрейфовой подвижности в них не происходит [9—12]. Эти факты свидетельствуют о разной природе локализованных состояний, контролирующих дрейфовую подвижность носителей заряда в селене и ХСП системы Se—As. Если в селене их происхождение, видимо, связано с размытием края разрешенной зоны [13, 14], то в ХСП системы Se—As величина дрейфовой подвижности контролируется захватом носителей на заряженные состояния типа D-центров.

Авторы выражают благодарность К. Д. Цэндину за ценные замечания при обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. И. Архипов, Л. П. Казакова, Э. А. Лебедев, А. И. Руденко. ФТП, 21, 724 (1987).
- [2] J. M. Marshall. J. Non-Cryst. Sol., 77/78, 425 (1985).
- [3] R. A. Street, N. F. Mott. Phys. Rev. Lett., 35, 1293 (1975).
- [4] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., 37, 1504 (1976).
- [5] H. Fritzsche, M. Kastner. Phil. Mag. B, 37, 285 (1978).
- [6] W. E. Spear. J. Non-Cryst. Sol., 1, 197 (1969).
- [7] М. И. Клиnger, В. Карпов. Письма ЖТФ, 6, 1973 (1980).
- [8] М. И. Клиnger, В. Карпов. ЖЭТФ, 82, 11687 (1982).
- [9] S. O. Kasap, C. Juhasz. J. Phys. D: Appl. Phys., 18, 703 (1985).
- [10] S. M. Vaezi-Nejjad, C. Juhasz. Semicond. Sci. Technol., 2, 809 (1987).
- [11] Г. Юшка, С. Венгрис, К. Арлауская. Управление технологическими процессами микроэлектроники, 1, 62. Каунас (1980).
- [12] Г. Юшка, С. Венгрис, К. Арлауская. Матер. конф. «Аморфные полупроводники-80», 56. Кишинев (1980).
- [13] J. L. Hartke. Phys. Rev., 125, 1177 (1962).
- [14] С. Д. Барановский, Э. А. Лебедев. ФТП, 19, 1035 (1985).

Редактор Т. А. Полянская
