

Регистрация U^- -центров в пленках $g\text{-As}_2\text{Se}_3$ с помощью термоциклических измерений электропроводности

© К.Н. Егармин[†], Е.М. Еганова*, Э.Н. Воронков⁺

⁺ Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
111250 Москва, Россия

* Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

(Получена 11 ноября 2013 г. Принята к печати 19 декабря 2013 г.)

Закрепление уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны является одним из основных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников. В большинстве моделей предполагается, что закрепление обусловлено присутствием сильно поляризующих решетку заряженных дефектов (U^- -центров) с энергетическими уровнями вблизи уровня Ферми. Для регистрации U^- -центров в работе применена методика термоциклирования, позволившая значительно увеличить время регистрации заряда, освобождаемого этими центрами. Представлены результаты измерений электропроводности пленок As_2Se_3 во время последовательных циклов охлаждения и нагрева образца, которые привели к появлению и эволюции двух дискретных пиков. Сделано заключение, что по крайней мере один из них обусловлен отрицательно заряженными U^- -центрами, расположенными вблизи уровня Ферми.

1. Введение

Закрепление уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны является одним из основных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) [1]. В большинстве моделей, описывающих свойства этих материалов, предполагается, что закрепление обусловлено присутствием сильно поляризующих решетку заряженных дефектов (U^- -центров) с энергетическими уровнями вблизи уровня Ферми [2]. Измерения параметров этих U^- -центров всегда представляют большой интерес, поскольку они могут оказывать сильное влияние на электронные процессы в ХСП [3,4]. Действительно, если удастся управлять положением уровня Ферми, то можно будет надеяться на применение ХСП не только для энергонезависимых элементов памяти [3,5], но и для изготовления активных полупроводниковых приборов и устройств на их основе, как это произошло, например, после пассивации водородом соответствующих дефектов в $a\text{-Si:H}$.

Следует отметить, что времена взаимодействия U^- -центров с метастабильным окружением, могут на порядки превышать времена, обусловленные глубокими ловушками, перезарядка которых не связана с локальным изменением решетки [4,5]. Именно этим можно объяснить тот факт, что для регистрации U^- -центров в данной работе была применена методика последовательных циклов нагрева и охлаждения (термоциклирования), позволившая значительно увеличить время регистрации заряда, освобождаемого этими центрами, при сохранении сравнительно высокой скорости нагрева (и соответственно токовой чувствительности).

В данной работе представлены результаты измерений электропроводности свежеприготовленных пленок As_2Se_3 во время последовательных циклов охлаждения и нагрева образца, которые привели к появлению и

эволюции двух дискретных пиков. На основании анализа особенностей поведения этих пиков было сделано заключение о том, что по крайней мере один из них обусловлен U^- -центрами, расположенными вблизи уровня Ферми.

2. Эксперимент

В эксперименте использовались тонкие пленки $g\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученные методом вакуумного напыления при давлении не более 10^{-5} Торр с использованием стандартных методик и оборудования. Для образцов с сэндвич-структурой расстояние между электродами задавалось толщиной пленки и составляло от 0.5 до 4 мкм при площади контактов 10^{-2} см². Отдельные измерения были выполнены на планарных структурах с электродами шириной ~ 1 мм, находившимися под пленкой As_2Se_3 .

Все измерения выполнялись по стандартной схеме измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ). Изменяя напряжение, приложенное к цепи, регистрировали ток через образец. Напряжение подавалось от стабилизированного цифрового источника питания и изменялось от 0 до 300 В. Регистрация тока осуществлялась с помощью пикоамперметра Keithley 6485. Измерения выполнялись в автоматическом режиме, задаваемом с помощью программы, работающей в среде NI LabView и платы NI 6014.

Измерялись свежеприготовленные образцы, хранившиеся после их получения в темноте в течение 2 дней. Перед экспериментами проверялась стабильность образцов. Интервал между показаниями устанавливался большим, чем время релаксации измеряемого параметра (~ 1 с). Все измерения проводились в вакууме. Исследуемый образец нагревали и охлаждали с постоянной скоростью в интервале температур от $T = 100$ до 300 К.

[†] E-mail: Egarmin@bk.ru

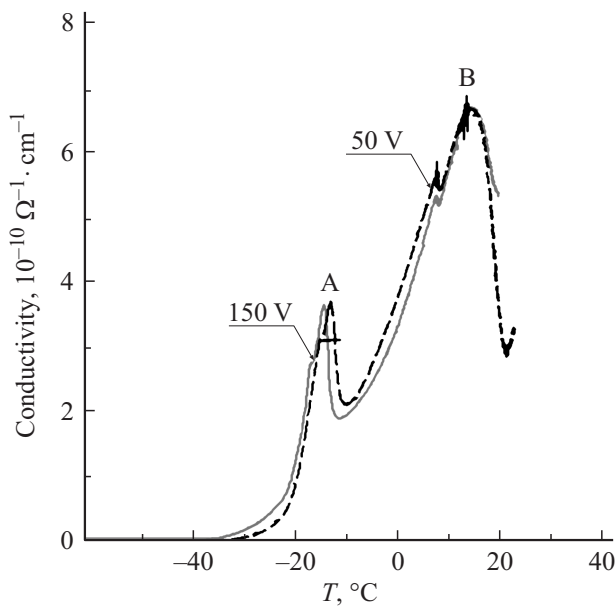


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности пленки $g\text{-As}_2\text{Se}_3$. Расстояние между планарными электродами 100 мкм, ширина электродов 1 мм.

Температурные зависимости токов измерялись при постоянном напряжении на образце. Среднее поле в образце не превышало 10^5 В/см. На всех этапах измерения и хранения образцов их засветка отсутствовала. Охлаждение образца осуществлялось без электрического поля. Напряжение на образец подавалось непосредственно перед нагревом, и его величина выбиралась такой, чтобы рабочая точка находилась на линейном участке ВАХ.

На рис. 1 приведены две кривые, характеризующие температурные зависимости проводимости пленки $g\text{-As}_2\text{Se}_3$ при ее нагреве. На кривых отчетливо видны два максимума термостимулированного тока. Значения проводимости в максимумах при различных напряжениях равны. Это подтверждает то, что при использованных полях, инжекция носителей и полевая зависимость их подвижности еще не проявляются. Изменение электрического поля привело к некоторому сдвигу пика А, при этом положение пика В осталось неизменным. На основании этого факта можно предположить, что максимум В обусловлен нейтральными центрами захвата, в то время как центры, вызвавшие появление максимума А, были заряженными.

На рис. 2 показаны зависимости электропроводности от температуры, полученные на стадии нагрева при последовательных циклах термоциклирования в диапазоне температур 100–300 К на сэндвич-образцах (для той же пленки, что и на рис. 1). Сравнение пиков на рис. 2 и 1 показывает, что их форма существенно различается. В частности, для сэндвич-образца (рис. 2) воспроизводится только низкотемпературная часть максимума В, присутствующего на рис. 1. Это выглядит так, как если бы часть пика В на рис. 2 (кривая 1) была срезана в области высоких температур вертикальной границей с

координатой $\sim 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($\sim -3^\circ\text{C}$). При последующих циклах эта вертикальная граница переместилась в область низких температур. Каждый цикл приводил к стиранию части перекрывающихся максимумов (рис. 2, кривые 2–4) до тех пор, пока оба максимума не исчезли совсем (кривая 5). Выдержка образца в течение суток в темноте приводила к восстановлению его первоначальных свойств. При последующем термоциклировании этого образца зависимости, аналогичные представленным на рис. 2, появлялись вновь.

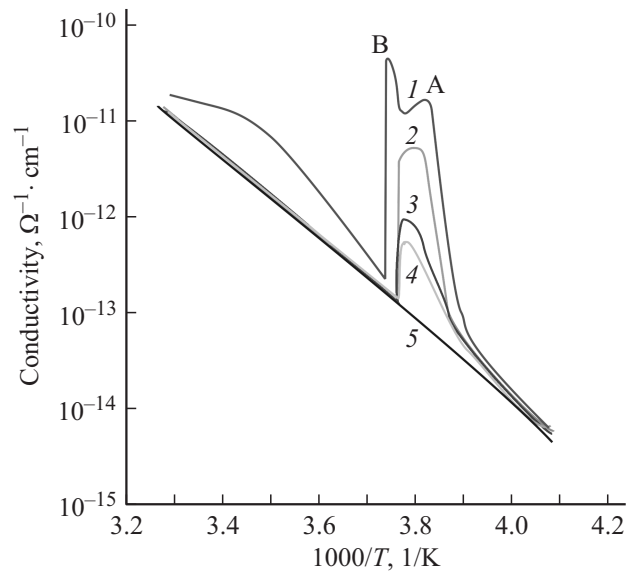


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленки $g\text{-As}_2\text{Se}_3$, измеренные при последовательных (1 → 5) нагревах образца (в процессе термоциклирования). Расстояние между копланарными электродами 1 мкм, площадь электрода 4 мм^2 , напряжение 100 В.

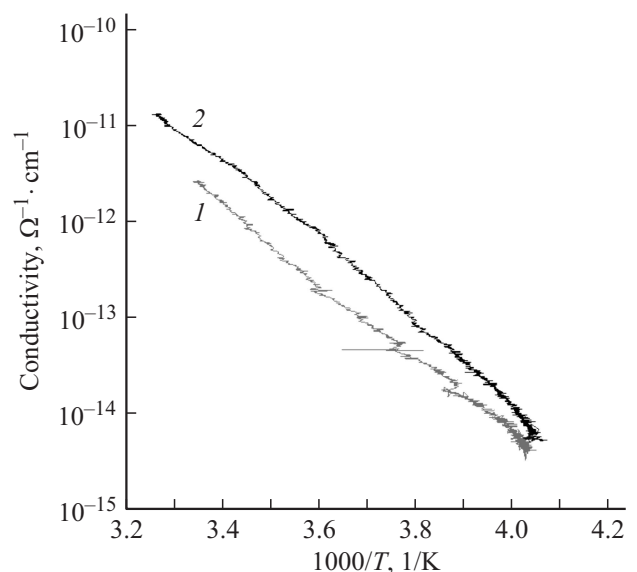


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности пленки $g\text{-As}_2\text{Se}_3$, измеренные при охлаждении образца перед термоциклированием (1) и после окончания термоциклирования (2).

На рис. 3 приведены зависимости проводимости образца от обратной температуры, измеренные при охлаждении пленки As_2Se_3 . Кривая 1 была измерена перед термоциклированием образца, кривая 2 — после термоциклирования. Как видно, процесс термоциклирования сопровождался небольшим повышением проводимости и энергии активации (от 0.8 до 0.88 эВ).

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Площадь под максимумами позволяет оценить концентрацию дефектов, участвующих в генерации носителей при нагреве образца. Действительно, число высвобожденных носителей заряда должно соответствовать числу дефектов, с которых они активированы. Соответственно для плотности этих дефектов можно записать

$$N_t = \frac{\int_{T_1}^{T_2} [i(T)/\gamma] dT}{qSd}, \quad (1)$$

где $i(T)$ — измеренный ток, γ — скорость нагрева (в экспериментах до $8^\circ\text{C}/\text{мин}$), S — сечение образца, d — расстояние между контактами, T_1 и T_2 — границы диапазона избыточного тока.

При использовании (1) и данных экспериментов (рис. 1) было получено $N_t = 3 \cdot 10^{16}$ и $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для пиков А и В соответственно. Энергия активации дефектов была рассчитана по низкотемпературной ветви пика [6]. Значения энергий активации составили (1.06 ± 0.02) эВ для дефектов, обуславливающих пик А, (0.40 ± 0.02) эВ для дефектов, обуславливающих пик В. Значение 0.40 эВ вполне может соответствовать дырочным ловушкам [7,8]. Значение энергии активации (больше половины запрещенной зоны, ~ 1 эВ [8]) и характер изменения пика А (смещение вертикальной границы в область низких температур на рис. 2) при термоциклировании, свидетельствуют в пользу того, что эти дефекты высвобождали электроны. В этом случае разность энергий между соответствующим уровнем и валентной зоной составит (0.94 ± 0.02) эВ. Таким образом, рассматриваемые дефекты расположены в непосредственной близости от уровня Ферми. При этом дефект В в момент освобождения дырки был нейтральным, а дефект А в момент освобождения электрона был отрицательным. Длительный процесс перехода образца в первоначальное состояние после нагрева объясняется большими временами релаксации уровней, расположенных вблизи середины запрещенной зоны.

Расчет энергетических уровней дефектов А и В невозможен по низкотемпературной ветви пика сэндвич-образца (рис. 2), потому что значения энергии активации получаются нереально высокими. По всей видимости, это объясняется тем, что изменение зарядового состояния центров в этих образцах с малым расстоянием между контактами сопровождается изменениями в

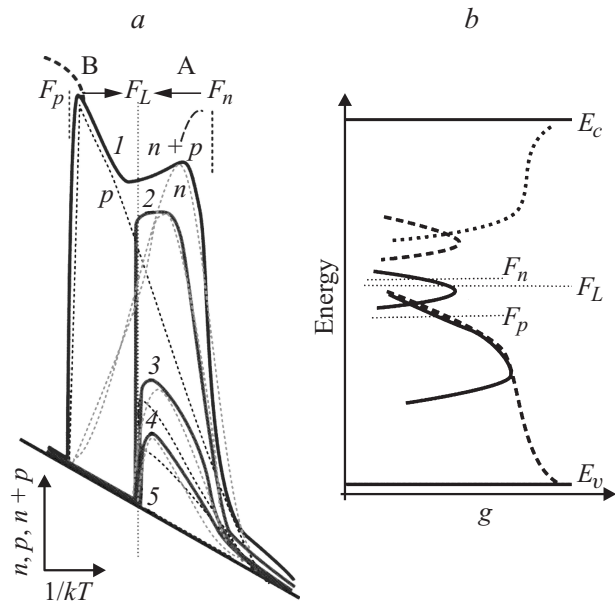


Рис. 4. Схема, показывающая изменение распределения заряда вблизи уровня Ферми в процессе термоциклирования (1 → 5) (а) и возможное положение соответствующих уровней на энергетической диаграмме (б). б: E_c — зона проводимости, E_v — валентная зона, g — плотность электронных состояний.

распределении объемного заряда между контактами и нарушением однородности поля.

Для того чтобы объяснить эволюцию пиков, следует обратить внимание на деформацию их формы. Сравнение кривых на рис. 1 с кривыми на рис. 2 показало, что на рис. 2 проявляется только начальный участок пика В. Это возможно в том случае, если центры В заполнены дырками частично, т.е. квазиуровень Ферми F_p проходит через энергетическую область дефектов В. Таким образом, дефекты ниже уровня F_p не захватывают дырки и не вносят вклад в избыточный ток. Квазиуровень Ферми создает границу, которая отделяет заполненные центры от незаполненных. Аналогичная ситуация имеет место для электронных ловушек А. Заполнение центров А электронами определяется квазиуровнем Ферми F_n при низких температурах. С освобождением захваченных носителей квазиуровни Ферми движутся навстречу друг другу, пока не достигнут стационарного уровня F_L , как это показано на рис. 4, а. Таким образом, термоциклирование образца переводит его в новое состояние, характеризующееся уровнем Ферми F_L . Для того чтобы вернуть образец в исходное состояние, необходимо хранить его в темноте при комнатной температуре в течение длительного времени. Эксперименты не показали никакой корреляции между пиками А и В, поэтому мы пришли к выводу, что соответствующие им центры непосредственно не взаимодействуют друг с другом. Однако не исключено, что они взаимодействуют друг с другом через некоторый третий уровень, например, через одну из разрешенных зон. На рис. 4, б показаны возможные положения энергетических уровней (сплошные линии), ответственных за наблюдаемые в экспериментах пики.

Результаты эксперимента не дают возможности сделать однозначные выводы о физической природе дефектов, которые были зарегистрированы при измерениях. Тем не менее предположения можно сделать, используя результаты работ, в которых были проанализированы дефекты в $g\text{-As}_2\text{Se}_3$. Согласно [9], в $g\text{-As}_2\text{Se}_3$ с небольшим избытком селена в качестве заряженных дефектов, которые могут отдавать электроны, выступают центры C_1^- (обозначения в соответствии с [9]), U^- -центры, согласно [2]. Действительно, центры C_1^- могут возникнуть после захвата электронов центрами C_1^0 , которые обычно присутствуют в свежеприготовленных и не отожженных пленках As_2Se_3 . Таким образом, именно эти центры могут быть ответственны за появление пика А. При этом, согласно [10], в образцах $g\text{-As}_2\text{Se}_3$ при охлаждении или освещении появляется сигнал электронного парамагнитного резонанса. Сигнал исчезает при нагреве образца. Эти центры отвечают за индуцированное поглощение при коротковолновом освещении $g\text{-As}_2\text{Se}_3$ при низких температурах [10].

За появление пика В должны быть ответственны центры, которые становятся нейтральными после захвата дырки. Центры C_1^0 должны быть парамагнитными, в отожженных образцах они появляются только при освещении или охлаждении. Согласно [5,11], ловушки, которые ограничивают подвижность дырок в As_2Se_3 , характеризуются энергией активации ~ 0.4 эВ. Если предположить, что термоциклирование приводит к снижению избыточной концентрации этих центров, то подвижность дырок должна увеличиться. Это согласуется с результатами измерений температурной зависимости проводимости до и после термоциклирования (рис. 3). Действительно, после термоциклирования проводимость пленки несколько возросла, несмотря на то что концентрация носителей уменьшилась, так как тепловая энергия активации проводимости увеличилась. Это возможно только в результате увеличения подвижности носителей. Однако сделать какие-либо предположения относительно природы центров, ответственных за пик В, на основе только данных экспериментов не представляется возможным.

4. Заключение

При измерениях были зарегистрированы два типа дефектов. Одни из этих двух типов дефектов после захвата заряда становятся заряженными, вторые — нейтральными. Охлаждение образца переводит его в неравновесное состояние, которое при низкой температуре может сохраняться достаточно долго. Электронную подсистему образца в этом состоянии можно охарактеризовать с помощью уровня Ферми с энергией $F_L = 0.88$ эВ. Длительная выдержка образца в темноте при комнатной температуре переводит образец в исходное состояние ($F_L = 0.8$ эВ). Перемещение уровня Ферми между этими двумя равновесными состояниями при термоциклировании является результатом освобождения носителей с ловушек.

По итогам эксперимента можно утверждать, что были зарегистрированы два типа уровней, характеризующихся энергиями активации $E = (0.40 \pm 0.02)$ эВ и (0.94 ± 0.02) эВ по отношению к краю валентной зоны. Предполагается, что уровень $E = (0.94 \pm 0.02)$ эВ обусловлен центрами C_1^- и относится к U^- -центрам, ответственным за фиксацию уровня Ферми. Второй тип зарегистрированных в работе пиков может быть связан ловушками, участвующими в перезахвате заряда.

Список литературы

- [1] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in non-crystalline materials* (Clarendon PREE, Oxford, 1979).
- [2] P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 953 (1975).
- [3] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **46** (5), 577 (2012).
- [4] Н.Т. Баграев, Л.Н. Блинов, В.В. Романов. *ФТТ*, **44** (5), 785 (2002).
- [5] M. Naradone, V.I. Kozub, I.V. Karpov, V.G. Karpov. *Phys. Rev. B*, **79**, 165 206 (2009).
- [6] R.A. Street, A.D. Yoffe. *Thin Sol. Films*, **11**, 161 (1972).
- [7] A.E. Owen, W.E. Spear. *Phys. Chem. Glasses*, **17**, 174 (1976).
- [8] V.I. Mikla, V.V. Mikla. *Metastable States in Amorphous Chalcogenide Semiconductors* (Springer Series in Materials Science, ed. by R. Hull, R.M. Osgood, jr., J. Parisi, H. Warlimont). ISBN 978-3-642-02744-4 (Springer, 2012).
- [9] D. Vanderbilt, J.D. Joannopoulos. *Phys. Rev. B*, **23** (6), 2596 (1981).
- [10] S.G. Bishop, U. Storm, P.C. Taylor. *Phys. Rev. B*, **15**, 2278 (1977).
- [11] S. Lai. *Int. Electron Devices Meet., Tech. Dig.* (2003) 10.1.1, p. 255.

Редактор Л.В. Шаронова

Registration of U^- -centers in $g\text{-As}_2\text{Se}_3$ films by thermal cycling measurements of electrical conductivity

K. Egarmin⁺, E. Eganova*, E. Voronkov⁺

⁺ National Research University
„Moscow power engineering institute“,
111250 Moscow, Russia

* Institute of Nanotechnology Microelectronics,
119991 Moscow, Russia

Abstract Fixing of Fermi level near midgap is one of the basic properties of chalcogenide glassy semiconductors. In most models, it is assumed that the pinning is caused the presence of charged centers strongly polarizing lattice (U^- -centers) having energy levels near the Fermi level. The thermal cycling technique has been used in order to register U^- -centers in this study, because these centers have very long relaxation time. The results of measurements of electrical conductivity of As_2Se_3 films during cycles of cooling and heating of the samples are presented. The experimental curves demonstrated the evolution of two discrete peaks. Based of the analysis of the behavior of these peaks, it was concluded that one of them caused by recharging of U^- -centers located near the Fermi level.