

Особенности механизма переноса заряда в структурах на основе тонких слоев триселенида мышьяка, модифицированных висмутом

© Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Р.А. Кастро[†]

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

(Получена 30 ноября 2009 г. Принята к печати 22 января 2010 г.)

Проведено исследование влияния количества вводимой примеси висмута на процессы переноса и накопления заряда в аморфных слоях As_2Se_3 . Обнаружена связь между релаксационными процессами переноса и изменением внутренней структуры исследуемых материалов. В изученных слоях определены физические параметры, характеризующие протекающие электронные процессы: контактная емкость, плотность локализованных состояний, ответственных за аккумуляцию зарядов в контактной области, постоянная зарядки контактной области, подвижность носителей зарядов. Обсуждаются механизмы наблюдаемых эффектов.

Во многих случаях при воздействии постоянного напряжения на сэндвич-структуры, основу которых составляют высокоомные полупроводники, в них наблюдается медленная релаксация тока, сопровождающаяся значительным накоплением заряда во внутренних областях исследуемых систем. Последнее обстоятельство очень часто связывается с наличием локальных состояний в запрещенной зоне, обусловленных дислокациями, неоднородностями, нарушениями структуры, примесями и т. д.

Так, при инжекции с контакта носителей заряда (НЗ) в объем диэлектрика их перенос может происходить через зону проводимости. Если времена пролета НЗ через диэлектрик превышают времена захвата в ловушки, то ток должен течь до напряжения полного заполнения последних [1,2]. С другой стороны, в работе [2] предложена принципиально иная модель релаксационного процесса для случая, когда локальные центры обладают сравнительно глубокими уровнями захвата свободных носителей и когда возможна прыжковая проводимость по этим центрам в электрическом поле. В этой ситуации, по утверждению авторов [2], основной вклад в электропроводность дают НЗ, переносимые не через разрешенную, а через запрещенную зону. Теория данного процесса, названная „эстафетным“ механизмом переноса заряда в системе металл–диэлектрик–металл, была достаточно успешно применена при описании релаксации тока в высокоомных полупроводниках различной природы [3–8] и, в частности, в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) системы As–Se [7,8]. К сожалению, в перечисленных работах практически не уделялось внимания влиянию примесей на данный механизм переноса заряда.

С другой стороны, результаты исследований электрических и оптических свойств модифицированного As_2Se_3 , проведенных Цэндиным и др. [9], позволяют считать, что примеси различных металлов, и в частности Bi, оказывают значительное влияние на изменение его внутренней структуры. Как известно, триселенид мышьяка As_2Se_3 является классическим представителем

ХСП, имеющих квазинепрерывный спектр локализованных состояний, расположенных в центре запрещенной зоны, создаваемых заряженными дефектами D^+ , D^- , по которым осуществляется прыжковая проводимость в электрическом поле [9,10].

В связи с выше изложенным цель данной работы — исследование влияния количества вводимой примеси Bi на релаксационные явления в аморфных слоях As_2Se_3 и выяснение природы механизмов этих процессов.

Образцы приготавливались в виде сэндвич-структур Al– $As_2Se_3(Bi)_x$ –Al. Их основу составляли модифицированные слои $(As_2Se_3)_{1-x}Bi_x$ ($x = 0–0.2$), получаемые методом высокочастотного распыления. Изготовление производилось 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. Ток в плазме составлял 400 мА, амплитуда высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля относительно катода равнялась 400 В. Толщина полученных пленок измерялась с помощью интерферометра МИИ-4 и была порядка $L \approx 1$ мкм, площадь перекрытия электродов S составляла 14 мм². Экспериментальные кривые $I(t)$ снимались по стандартной методике с применением электрометрического усилителя В7-30, двухкоординатного самописца и генератора специальной формы. Поляризация образцов осуществлялась с помощью источника постоянного напряжения ($U = 0.02–1$ В), что позволяло создавать электрические поля напряженностью $10^2–10^4$ В/см.

Из рис. 1, где представлены зависимости темного тока от времени для трех значений концентрации вводимой примеси (x), видно, что при увеличении x характер релаксационного процесса значительно изменяется. Если для $x = 0$ ат.% Bi изменение тока подчиняется гиперболическому закону $I \propto t^{-n}$, то при $x > 0$ ат.% Bi $I(t)$ описывается набором гипербол. При этом для всех кривых наблюдалась общая закономерность: быстрое спадание тока в начальный момент времени ($t \lesssim 10$ с), а затем медленная релаксация до достижения определенного постоянного значения, что свидетельствовало о накоплении значительного заряда Q в системе.

[†] E-mail: recastro@fromru.com

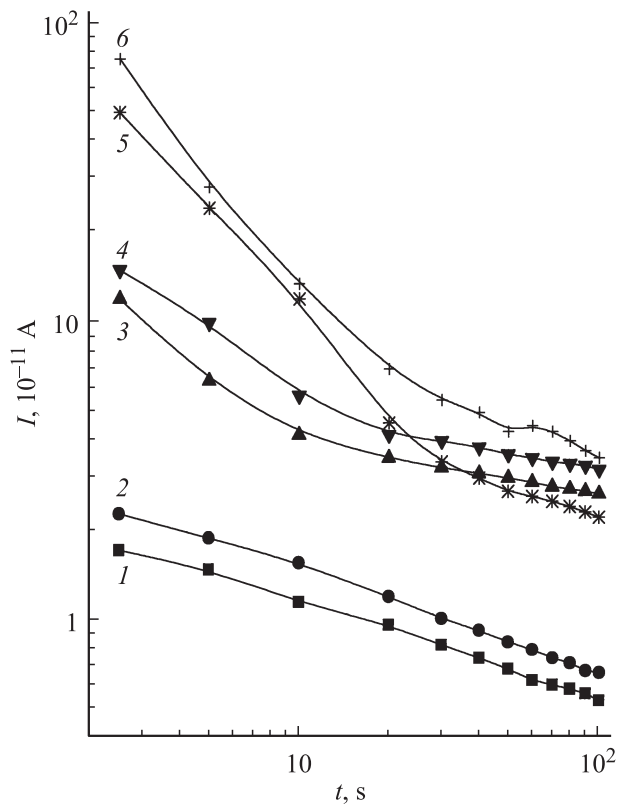


Рис. 1. Спад темнового тока в образцах $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Bi})_x$. Величина x , ат.% Bi: 1, 2 — 0; 3, 4 — 5; 5, 6 — 10 при напряженности электрического поля, В/см: 1, 3, 5 — $6 \cdot 10^2$; 2, 4, 6 — $8 \cdot 10^2$.

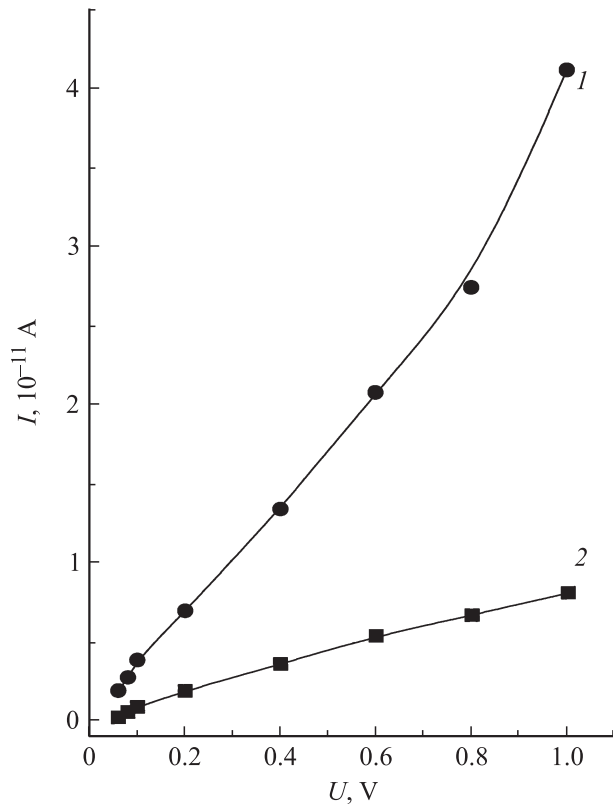


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики для нелегированных образцов As_2Se_3 : 1 — начальные значения тока, 2 — ток через 100 с после начала релаксационного процесса.

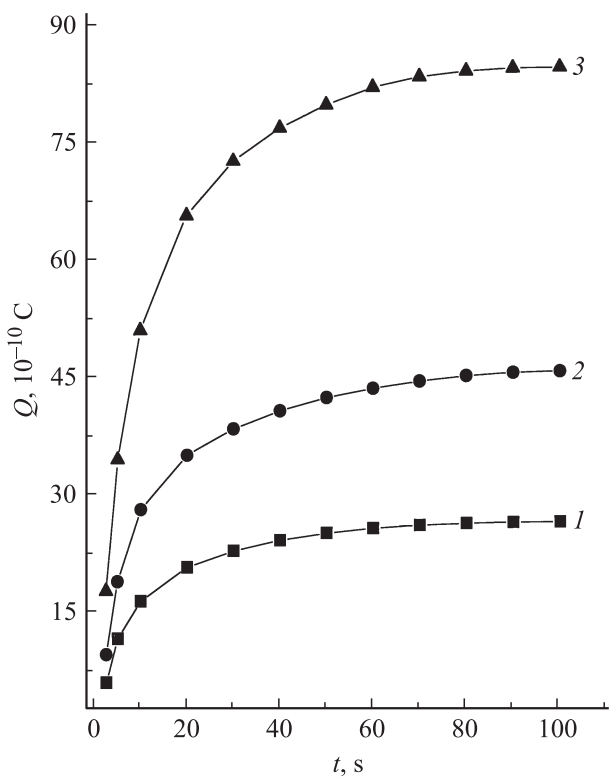


Рис. 2. Зависимость $Q(t)$ при концентрации $x = 20$ ат.% Bi. Значение напряженности электрического поля, В/см: 1 — $6 \cdot 10^2$, 2 — 10^3 , 3 — $2 \cdot 10^3$.

Величина Q , так же как и ток, зависела от времени действия приложенного электрического поля и вычислялась по площади, лежащей под кривой $I(t)$ [3]. Характер зависимостей $Q(t)$ (рис. 2) совпадает с поведением аналогичных характеристик, полученных ранее в работах [3–5]. В начале релаксационного процесса величина заряда растет достаточно интенсивно, но при увеличении времени действия поля Q накапливается медленнее и постепенно достигает насыщения.

Также, подобно полученным ранее результатам [3,5,6], вследствие изменения тока во времени вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследованных структур показывали гистерезис. На рис. 3 показаны ВАХ для пленок чистого As_2Se_3 , построенные по начальным (кривая 1) и установившимся (кривая 2) значениям тока, соответствующим окончанию релаксационного процесса. Увеличение времени действия напряжения приводит к смещению ВАХ в сторону меньших токов и уменьшению угла наклона кривых $I(U)$ к оси абсцисс.

Как было сказано выше, подобное поведение зависимостей $I(t)$, ВАХ и $Q(t)$ наблюдалось для ряда различных высокоомных полупроводников: CdSe [3], As_2Se_3 [4], GaSe [5], TlGaSe₂ [6] и объяснялось на основании модели [2]. Согласно [2], перенос инжектированного в образец заряда происходит с помощью прыжкового механизма по глубоким уровням захвата в запрещенной

Физические параметры, характеризующие электронные процессы, протекающие в прианодной области

x , ат.% Вi	C_k , Ф	N_t , см ⁻³	N_F , см ⁻³	μ_c , см ² /(В·с)	τ , с	R_k , Ω
0	$5.8 \cdot 10^{-9}$	$8.1 \cdot 10^{15}$	$(1.7-3.1) \cdot 10^{18}$	$1.77 \cdot 10^{-8}$	25	$4.5 \cdot 10^9$
5	$1.04 \cdot 10^{-8}$	$7.4 \cdot 10^{16}$		$1.59 \cdot 10^{-7}$	8.1	$6.9 \cdot 10^8$
10	$4.4 \cdot 10^{-8}$	$8.02 \cdot 10^{17}$	$(5.5-6.9) \cdot 10^{18}$	$3.92 \cdot 10^{-7}$	7.5	$1.6 \cdot 10^8$
20	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$9.6 \cdot 10^{17}$	$(1.3-1.5) \cdot 10^{19}$	$3.51 \cdot 10^{-7}$	9.1	$1.9 \cdot 10^8$

зоне. Вследствие этого на границе с анодом существует энергетический барьер, возникающий из-за разности энергии сродства электрона к локальному центру и работы выхода металла анода, что приводит к накоплению значительного заряда около последнего. Это вызывает перераспределение поля, прикладываемого к образцу, возникновение обратной эдс и, как следствие, уменьшение тока, текущего через слой полупроводника.

Одно из основных уравнений, дающих связь между зарядом Q , накопленным в исследуемой системе, и током, текущим через нее, имеет вид [2]

$$Q = UC_k - \sqrt{\frac{C_k L^3 I}{\mu_c d_k}}, \quad (1)$$

где C_k — контактная емкость области сосредоточения электронов у анода, μ_c — подвижность заряда, перенося-

мого через запрещенную зону, d_k — ширина контактной области.

На рис. 4 представлены зависимости заряда Q , накопленного за фиксированные промежутки действия приложенного поля, от корня квадратного из значений тока, соответствующих концам этих промежутков. Линейность графиков $Q(I^{1/2})$ находится в хорошем согласии с формулой (1), согласно которой $Q \propto I^{1/2}$ в каждый момент времени. Полученные прямые отсекают на оси ординат отрезки Q_0 , пропорциональные приложенному напряжению, что позволяет определить емкость, соответствующую контактной области (см. вставку на рис. 4). Величины C_k для 4 значений концентрации примеси приведены в таблице. Из табличных данных следует, что емкость контакта значительно увеличивается при изменении x от 0 до 10 ат.% Вi. При дальнейшем росте количества вводимой примеси величина C_k остается практически постоянной.

Вычислив ширину контактной области, зная ее геометрические размеры и максимальную величину заряда Q , аккумулярованного в этой области, можно оценить и концентрацию ловушек N_t , ответственных за процессы накопления зарядов. Для чистого As_2Se_3 ширина контактной области $d_k \approx 2.14 \cdot 10^{-7}$ м, что составляет приблизительно 20% от толщины исследуемого слоя. С увеличением количества вводимой примеси d_k значительно уменьшается, и для $x \geq 10$ ат.% Вi область скопления электронов у анода занимает уже только $\sim 2\%$ объема модифицированной пленки. Данное обстоятельство указывает на существенное преобразование внутренней структуры исследуемого материала и, в частности, приконтактной области. Подтверждением этому могут служить и значительные изменения в спектре локализованных состояний, связанные с увеличением концентрации вводимой примеси (см. таблицу).

Возвращаясь к уравнению (1) и рис. 4, продолжением прямых $Q(I^{1/2})$ до пересечения с осью абсцисс находим величину тока отсечки I_c , которому соответствует условие $Q = 0$. Подставляя данные значения тока и заряда в (1), можно получить выражение для подвижности μ_c , расчет которой был произведен для напряженности поля: $E = 10^3$ В/см (см. таблицу). Зная μ_c , можно определить постоянную зарядки контактной емкости по формуле [2]

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

что в свою очередь позволяет найти величину сопротивления области скопления электронов у анода R_k

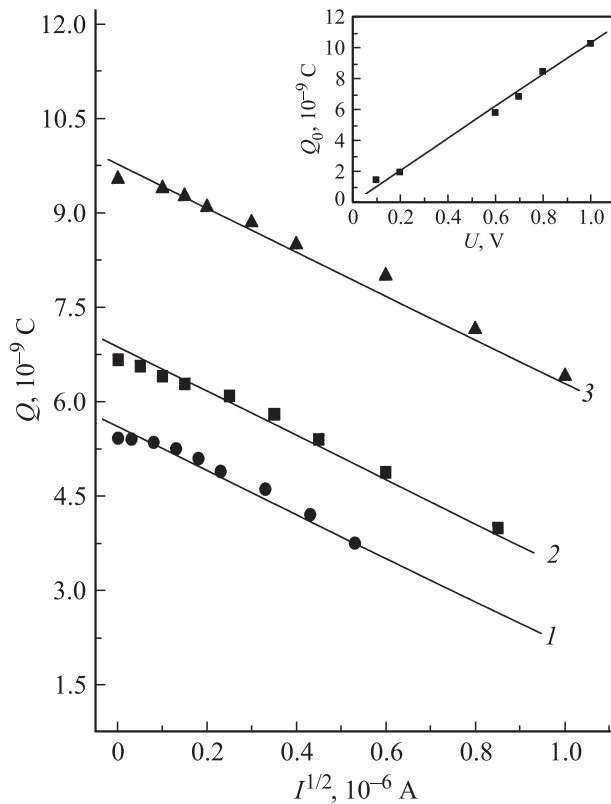


Рис. 4. Зависимость Q от $I^{1/2}$ в модифицированных образцах при $x = 5$ ат.% Вi. Значение напряженности электрического поля, В/см: 1 — $6 \cdot 10^3$, 2 — $7 \cdot 10^3$, 3 — 10^4 . На вставке — значения Q_0 в зависимости от приложенного напряжения U .

($\tau = R_k C_k$) (значения τ и R_k также приведены в таблице). Как следует из табличных данных, рост x приводит к увеличению подвижности и уменьшению R_k (в обоих случаях более чем на порядок). При этом изменения τ не столь значительны.

Из анализа полученных результатов прослеживается одна общая закономерность, связанная с тем, что практически все характеристики (C_k , d_k , N_t , μ_c , R_k) значительно изменяются при росте концентрации вводимой примеси до значений $x \approx 10$ ат.% Bi, после чего наступает некоторое насыщение. Более того, μ_c и R_k имеют максимальное и минимальное значения при этой концентрации висмута (хотя разница этих величин для $x = 10$ и 20 ат.% незначительна).

Согласно [9], модифицированные ХСП рассматриваются как микронеоднородные среды, состоящие из следующих динамических компонент: упорядоченных областей с повышенным содержанием примеси (кластеров, размеры которых ограничены и не превышают ~ 1000 Å), расположенных в неупорядоченной рыхло упакованной матрице исходного материала. На основании этого можно предположить следующее. По-видимому, при росте x до 10 ат.% реструктуризация исследуемых составов происходит как внутри объема образцов, так и в приповерхностных слоях, на контакте. При дальнейшем увеличении количества примеси изменения структуры связаны в основном только с объемными частями исследуемых систем.

Определенным подтверждением этих выводов может служить сравнение полученных данных с предыдущими результатами [11], где рассчитывалась плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми N_F , в объемных областях аналогичных материалов (см. таблицу). При росте x от 0 до 10 ат.% N_F увеличивается в $\sim 2-4$ раза, а N_t почти на 2 порядка. С другой стороны, при росте x от 10 до 20 ат.% N_F продолжает увеличиваться в ~ 2 раза, в то время как N_t только на $\sim 7\%$.

По-видимому, при $x \gtrsim 10$ ат.% для приконтактных слоев наблюдается определенное „насыщение“ и невозможность дальнейшей значительной реструктуризации в этой области. Кроме того, при модифицировании примесью Bi до значений 20 ат.% материал по своей структуре становится фактически гетерофазным, в связи с чем релаксационные свойства таких систем можно рассматривать в рамках теории протекания тока в бинарных смесях [12], что выходит за рамки данного исследования и является объектом дальнейшего изучения.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать выводы о значительном влиянии примеси висмута на механизм переноса заряда в сэндвич-структурах на основе аморфных слоев $As_2Se_3(Bi)$ (и, в частности, приконтактных областях), что обусловлено появлением упорядоченных включений с повышенным содержанием Bi. Наиболее существенные изменения происходят при росте концентрации примеси до 10 ат.% Bi. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что при

больших концентрациях основной процесс реструктуризации происходит в объемных областях.

Список литературы

- [1] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [2] Б.Л. Тимман. ФТП, **7** (2), 225 (1973).
- [3] Б.Л. Тиман, А.П. Карпова. ФТП, **7** (2), 230 (1973).
- [4] А.М. Андриеш, М.Р. Черный. В сб.: *Кристаллические и стеклообразные полупроводники* (Кишинев, Штиинца, 1977) с. 127.
- [5] Г.Б. Абдуллаев, Б.Г. Тагиев, С.Н. Мустафаева, И.А. Гасанов, Т.Х. Азизов, Э.Н. Ибрагимова. ФТП, **14** (9), 1817 (1980).
- [6] С.Н. Мустафаева, С.Д. Мамедбейли, М.М. Асадов, И.А. Мамедбейли, К.М. Ахмедли. ФТП, **30** (12), 2154 (1996).
- [7] В.Т. Аванесян, В.А. Бордовский, Р.А. Кастро. ФТП, **31** (11), 1340 (1997).
- [8] В.Т. Аванесян, Г.А. Бордовский, Р.А. Кастро. ФХС, **26** (3), 369 (2000).
- [9] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [11] В.Т. Аванесян, В.А. Бордовский, Р.А. Кастро. ФХС, **26** (3), 420 (2000).
- [12] M. Pollak, I. Riess. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **9** (12), 2339 (1976).

Редактор Т.А. Полянская

The features of mechanism of the charge transport in structures on a bases of triselenide arsenic, modified by bismuth

N.I. Anisimova, V.A. Bordovsky, G.I. Grabko, R.A. Castro

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

Abstract The influence of the bismuth concentration of the charge transport and accumulation processes in amorphous As_2Se_3 layers was investigated. The correlation between the relaxation processes and the structure change is observed. The values of main physical parameters: the contact capacity, the mobility and the density of localized states were calculated. The mechanism of observed effects in under discussion.