

Электропроводность слоев халькогенидного стеклообразного полупроводника $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащего примеси редкоземельных атомов EuF_3 , в сильных электрических полях

© А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова[¶], В.З. Зейналов

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 30 января 2012 г. Принята к печати 7 марта 2012 г.)

Исследованием вольт-амперных характеристик структуры $\text{Al-Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)\text{-Te}$ установлено, что токопрохождение в нем при приложении к Те положительного потенциала осуществляется по механизму токов монополярной инжекции, ограниченных пространственным зарядом, а при обратной полярности наблюдается вольт-амперная характеристика N -типа. Показано, что при напряженностях приложенного электрического поля, превышающих 10^5 В/см, в механизме токопрохождения в исследованных структурах преобладающую роль играют процессы термополевой ионизации нейтральных и отрицательно заряженных U^- -центров, а также процессы рекомбинации электронов и дырок, и захват носителей заряда на U^- -центры. Определены энергетическое положение и концентрация локальных состояний, соответствующих указанным центрам и характеризующих влияние электрического поля—длина активации. Установлено, что примеси EuF_3 в основном влияют на концентрацию локальных состояний.

1. Введение

В последнее время сильно возрос интерес к электронным свойствам халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Этот класс полупроводников уникален тем, что обладает оптической прозрачностью в ближнем и среднем ИК-диапазоне, имеет высокий показатель преломления, низкую энергию фононного взаимодействия, а также способность изменять структуру, спектральное положение края оптического поглощения при освещении светом с энергией фотона в пределах щели подвижности. Кроме того, при таком освещении появляются регистрируемые электронным спиновым резонансом неспаренные спины, фотолюминесценция стоксового сдвига и т.д. Благодаря таким уникальным особенностям электронных свойств ХСП материалы широко используются в качестве активных сред в различных оптоэлектронных устройствах, в частности в лазерах, оптических усилителях и преобразователях [1–5]. Кроме того, ХСП считаются перспективными материалами для элементов памяти, запись информации на которых осуществляется за счет фазового перехода стеклокристалл, происходящего под действием электрического поля. Переход из высокоомного стеклообразного состояния в низкоомное кристаллическое происходит на фоне сильной нелинейности вольт-амперной характеристики (ВАХ). Предложены различные модели, описывающие нелинейность ВАХ ХСП материалов [6–11], но отсутствует общепризнанный механизм, объясняющий основные особенности ВАХ указанных материалов в сильном электрическом поле.

Особый интерес представляют ХСП, в состав которых введены ионы редкоземельных элементов (РЗЭ). Это обусловлено тем, что $4f$ -электронное состояние в РЗЭ является более устойчивым, и в запрещенной зоне ХСП

системы располагаются локальные уровни, обусловленные $4f$ -состояниями ионов РЗЭ. В таком случае оптическая ширина запрещенной зоны ХСП перекрывает по энергии максимально возможное число переходов, разрешенных для ионов РЗЭ, вследствие чего наблюдается широкий спектр фотоиндуцированных явлений при облучении светом с энергией фотона, соответствующей оптической ширине запрещенной зоны. Проведенные исследования показали, что добавление примеси в ХСП, проявляющейся в виде ионов, позволяет направленно изменять электронные свойства, в частности, улучшить параметры переноса электрического заряда, повысить фоточувствительность [12,13] и добиться повышения оптической прозрачности материала [14–16]. Это объясняется влиянием указанной примеси на параметры собственных заряженных дефектов (D^- и D^+), т.е. дефектов с отрицательной корреляционной энергией так называемых U^- -центров [17], контролирующих большинство электронных свойств ХСП. Одним из надежных способов, позволяющих выяснить механизм электронных процессов, ответственных за вышеперечисленные особенности, является исследование влияния сильного электрического поля на перенос электрического заряда, которому посвящена настоящая работа.

2. Методика эксперимента и изготовление образцов

Синтез ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ с примесью EuF_3 осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных до 10^{-6} мм рт.ст. кварцевых ампулах при температуре выше 900°C во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Примесь

[¶] E-mail: sqaribova@rambler.ru

вводилась в процессе синтеза, концентрация ее лежала в пределах 0.005–1 ат%.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерены в стационарном режиме по стандартной методике. Образцы представляли собой „сэндвич“ с алюминиевыми и теллуровыми электродами и изготовлялись методом термического испарения в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт.ст. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом и варьировалась в диапазоне 1–10 мкм. ВАХ структуры $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)-\text{Te}$ исследовались при приложении электрического напряжения обеих полярностей. Режим ТОПЗ наблюдался при приложении к Te положительного потенциала, а при обратной полярности наблюдалась ВАХ N -типа.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана ВАХ структуры $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_x-\text{Te}$ ($x = 0.005$ или 0.5) при приложении к Te положительного (рис. 1, *a*) и отрицательного (рис. 1, *b*) потенциалов при комнатной температуре (такие же ВАХ наблюдались для других концентраций примеси EuF_3). Наблюдаемые особенности ВАХ исследуемых структур при приложении к теллуровым электродам положительного потенциала (рис. 1, *a*) свидетельствуют о том, что перенос носителей заряда (дырков) в указанном направлении осуществляется по механизму токов монополярной инжекции, ограниченных пространственными зарядами, при участии ловушек захвата носителей заряда [18]. Исследование показало, что напряжение, при котором начинается сверхлинейная зависимость тока от напряжения, квадратично зависит от толщины образца, что еще раз доказывает осуществление механизма ТОПЗ. ВАХ структуры $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)-\text{Te}$ при приложении положительного потенциала к Te отличается тем, что после участка, подчиняющегося омическому закону, не наблюдается зависимость $I \propto V^2$, которая имеет место при участии мелких ловушек, а наблюдается участок, соответствующий степенному закону, т.е. $I \propto V^n$, где n превышает 2. Далее наблюдается участок, где $I \propto V^2$. Наконец, квадратичный участок сменяется участком, в котором наблюдается область более сильного возрастания тока. Здесь возрастание тока с напряжением описывается зависимостью, близкой к экспоненциальной, что обычно связывается с ионизацией локальных центров [19]. Особенности ВАХ исследованных нами структур $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)-\text{Te}$ свидетельствуют о том, что в указанном материале перенос электрического заряда контролируется несколькими группами ловушечных центров захвата, расположенных по разные стороны от уровня Ферми. Из рис. 1, *b* видно, что при обратном направлении (при отрицательном потенциале на теллуровом электроде) с ростом значения приложенного напряжения линейная зависимость сменяется нелинейным законом и, наконец, при напряженности электрического поля, превышающего 10^5 В/см,

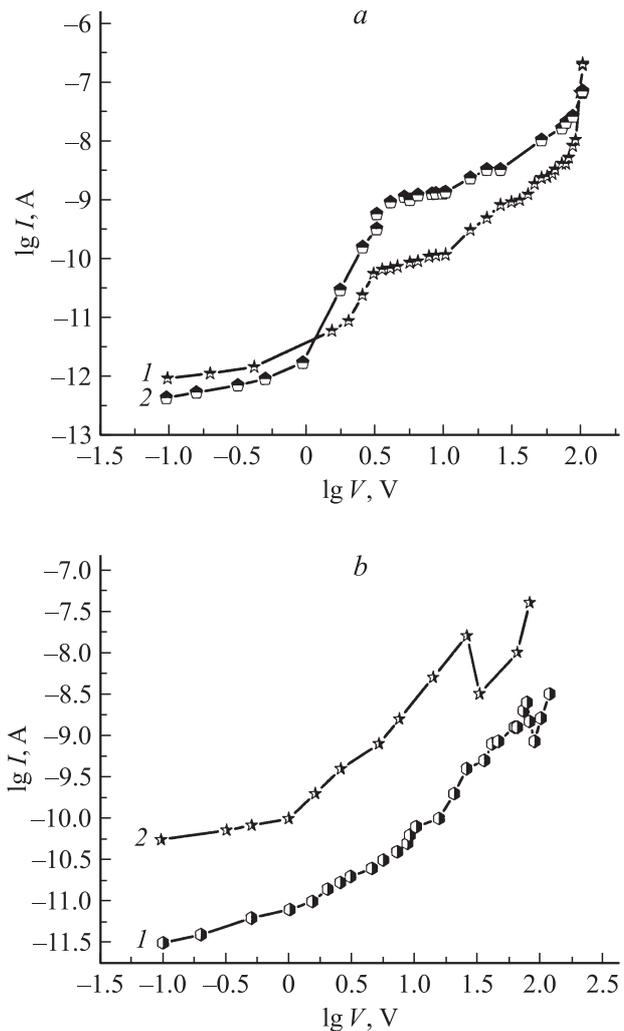


Рис. 1. ВАХ структуры $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)-\text{Te}$ при приложении к Te положительного (*a*) и отрицательного (*b*) потенциалов при комнатной температуре: 1 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.005}$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.5}$.

наблюдается N -образная ВАХ. Такое поведение ВАХ свидетельствует об отсутствии токов монополярной инжекции в исследуемых структурах при приложении к теллуровым электродам отрицательного потенциала. Линейность ВАХ исследованных структур, представленная на рис. 2 как линейная зависимость логарифма тока от величины напряжения (т.е. экспоненциальная зависимость тока от напряжения), свидетельствует об ионизации или делокализации локальных состояний под действием электрического поля. Об этом также сообщалось авторами работ [9–11]. В работе [10] нелинейность ВАХ ХСП в сильном электрическом поле связывалась с многофононной туннельной ионизацией U^- -центров [20,21]. Суть данной модели заключается в том, что на первом этапе процесса происходит тепловое возбуждение электрона до некоторого уровня энергии, затем возбужденные электроны туннелируют через потенциальный барьер, создаваемый электриче-

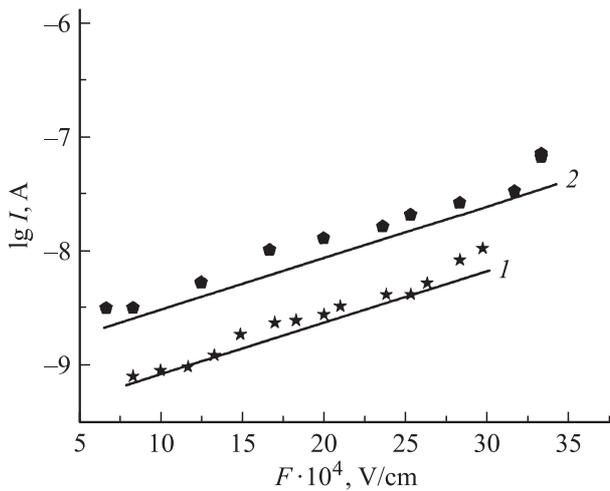
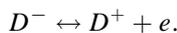
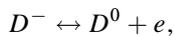


Рис. 2. Зависимости логарифма тока от напряженности приложенного электрического поля: 1 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.005}$, 2 — $\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)_{0.5}$.

ским полем D^- -центра при ионизации D^0 -центра или же короткодействующим полем нейтрального D^0 -центра при ионизации D^- -центра. Принимая энергетическое расположение D^0 -центра соответствующим глубине 0.6 эВ от края валентной зоны, авторами работы [10] рассчитана вероятность термоионизации в зависимости от приложенного электрического поля и установлено, что максимальная вероятность данного процесса должна иметь место при напряженности, превышающей 10^5 В/см. В наших экспериментах N -образный участок ВАХ (рис. 1, *b*) наблюдается при таких же значениях напряженности приложенного электрического поля, что еще раз свидетельствует о преобладающей роли ионизации локальных центров в механизме токопрохождения в исследованных структурах. Согласно [10], в сильном электрическом поле происходят ионизация нейтральных и отрицательно заряженных U^- -центров, а также процессы захвата электронов на ионизованные центры:



Уменьшение тока, по-видимому, связано с тем, что после достижения определенной концентрации свободных носителей заряда происходит их лавинообразный захват U^- -центрами или же рекомбинация электронов и дырок. Отсутствие N -образного участка в ВАХ при приложении положительного потенциала к теллуризовому электроду объясняется тем, что сильная инжекция носителей заряда через контакты превалирует над процессами захвата и рекомбинации. На рис. 3 показана температурная зависимость тока при различных значениях приложенного электрического поля для структуры $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5((\text{EuF}_3)_{0.5})-\text{Te}$. Аналогичная зависимость наблюдалась для $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащего разные концентрации EuF_3 . На рис. 4 показана зависимость энергии

активации проводимости от напряженности приложенного электрического поля для ХСП состава $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, содержащего разные концентрации EuF_3 . Наблюдаемые особенности ВАХ в области сильных полей (где величина напряженности поля превышает 10^5 В/см) позволяют нам для интерпретации полученных результатов привлечь механизм, предложенный авторами работы [9], согласно которой величина тока

$$I = AV \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура; V — напряжение, приложенное к

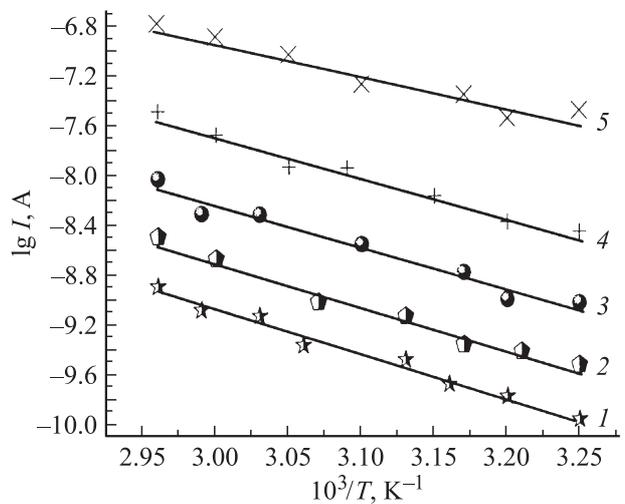


Рис. 3. Температурная зависимость тока при различных значениях приложенного электрического поля для структуры $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5((\text{EuF}_3)_{0.5})-\text{Te}$, В: 1 — 10, 2 — 18, 3 — 32, 4 — 56, 5 — 100.

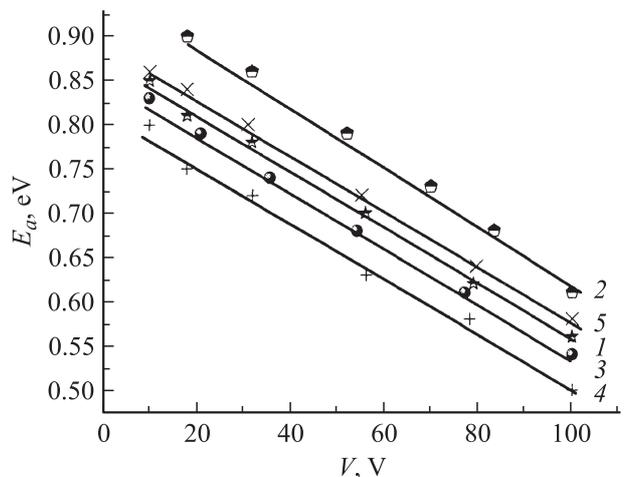


Рис. 4. Зависимость энергии активации проводимости от напряженности приложенного электрического поля для структур: 1 — $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5-\text{Te}$, 2 — $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5((\text{EuF}_3)_{0.01})-\text{Te}$, 3 — $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5((\text{EuF}_3)_{0.005})-\text{Te}$, 4 — $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5((\text{EuF}_3)_{0.5})-\text{Te}$, 5 — $\text{Al}-\text{Se}_{95}\text{As}_5((\text{EuF}_3)_1)-\text{Te}$.

	N_e, cm^{-3}	$B, \text{эВ}$	$L, \text{нм}$
$Se_{95}As_5$	$2 \cdot 10^{19}$	0.87	21
$Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.005}$	$9.4 \cdot 10^{18}$	0.86	22
$Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.01}$	$9.3 \cdot 10^{18}$	1.00	21
$Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.1}$	$1.5 \cdot 10^{18}$	0.85	21
$Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.5}$	$3.1 \cdot 10^{18}$	0.81	23
$Se_{95}As_5(EuF_3)_1$	$1.25 \cdot 10^{19}$	0.89	20

образцу; A — величина с размерностью проводимости, характерная для данного образца. Согласно [9],

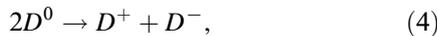
$$A = Gq\mu_pVN_e, \quad (2)$$

где $G = S/d$ — коэффициент, характеризующий геометрию образца; μ_p — подвижность дырок, N_e — концентрация эмиссионных центров, q — заряд электрона. Как видно из рис. 4, энергия активации электропроводности уменьшается с ростом напряженности электрического поля по закону:

$$E_a = B - qLF, \quad (3)$$

где B характеризует высоту эмиссионного барьера и соответствует половине ширины запрещенной зоны, F — напряженность электрического поля, L — активационная длина в соответствии с [9]. Используя уравнения (1)–(3) и при учете $\mu_p = 10^{-4} \text{cm}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [14], из кривых рис. 2 и 4 определены параметры B , N_e и L , результаты расчетов представлены в таблице. Как видно из таблицы, малые концентрации примеси EuF_3 уменьшают концентрацию эмиссионных центров, а большие увеличивают, но при этом значение L не изменяется. Предполагается, что в качестве эмиссионных выступают центры с отрицательной корреляционной энергией с уровнями энергии, расположенными вблизи середины запрещенной зоны, что позволяет нам для интерпретации полученных результатов привлечь представление, развитое в рамках модели заряженных собственных дефектов [17].

Согласно этой модели, перенос носителей заряда в ХСП контролируется U^- -центрами, представляющими собой заряженные дефекты D^+ и D^- , которые образуются из исходных нейтральных дефектов D_0 согласно реакции



где D^+ - и D^- -центры являются ловушками для электронов и дырок. Предполагается, что роль D^- -центров в нашем случае играют центры C_1^- и P_2^- , связанные с оборванными связями селена и атомами мышьяка с нарушенной координацией соответственно. А роль D^+ -центров играют трехкоординированные атомы мышьяка и селена.

При введении в ХСП положительно заряженной примеси A^+ (предполагается, что европий в основном проявляется в виде положительно заряженного иона Eu^{+3}) должен выполняться закон электронейтральности:

$$[A^+] + [D^+] = [D^-]. \quad (5)$$

Согласно закону действующих масс, количественное соотношение между концентрациями заряженных центров определяется выражением

$$[D^+][D^-] = [D^0]^2 = \text{const}. \quad (6)$$

Согласно (5) и (6), при введении положительно заряженной A^+ -примеси концентрация D^+ -центров должна уменьшаться, а концентрация D^- -центров увеличиваться. Действительно, при относительно больших концентрациях европия (0.5–1 ат%) концентрация D^- -центров увеличивается (см. таблицу). Влияние примеси EuF_3 при малых концентрациях не происходит в рамках модели заряженных собственных дефектов, т.е. в результате участия примеси EuF_3 концентрация D^- -центров уменьшается. Такое же влияние на U^- -центры оказывают и примеси галогенов, т.е. примеси галогенов в малых концентрациях вследствие химической активности, образуя ковалентную связь с мышьяком и селеном, уменьшают концентрацию собственных дефектов обоих знаков [13,14]. Аналогичное влияние наблюдалось и в настоящей работе, и, по-видимому, оно также обусловлено химической активностью ионов РЗЭ и фтора, способных образовать химические соединения с селеном и мышьяком, в результате чего уменьшается концентрация исходных собственных дефектов.

Согласно [22,23], ХСП материалы, например селенид мышьяка, к которым можно отнести и ХСП состав $Se_{95}As_5$, обладают менее лабильной и более жесткой структурой, вследствие чего в указанных материалах формируются упорядоченные микрообласти с высоким координационным числом, отделенные друг от друга областями с пониженной атомной плотностью. Такое различие в расположении атомов приводит к тому, что микроскопическая плотность ρ у границы микрообласти с высоким координационным числом становится меньше, чем внутри самой области. Если принять во внимание, что введенные вещества в виде EuF_3 проявляются как ионы Eu^{3+} и F^- и в малых концентрациях в основном наполняют существующие пустоты, то они будут способствовать устранению неоднородностей, связанных с дефицитом плотности в указанных областях, и одновременно благодаря химической активности способствовать образованию структурных элементов типа $EuSe_3$, SeF_6 . Вследствие этого уменьшится концентрация оборванных связей, сопровождаемая уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности, связанная с заряженными дефектами (U^- -центрами). При больших концентрациях примесных молекул EuF_3 ионы Eu^{3+} и F^- распределяются по всей матрице, и в щели подвижности $Se_{95}As_5$ образуются новые локальные состояния, связанные с ними. Если принять, что L — активационная длина, входящая в формулу (3), соответствует размерам областей с пониженной плотностью, то можем утверждать, что вводимые примеси, не влияя на размеры указанных областей, только изменяют концентрацию заряженных собственных дефектов.

4. Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что перенос носителей заряда (дырок) в структуре $\text{Al-}\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)\text{-Te}$ осуществляется по механизму токов монополярной инжекции, ограниченных пространственными зарядами, при участии ловушек захвата, а экспоненциальная зависимость тока от напряжения, наблюдаемая при напряженности электрического поля, превышающей 10^5 В/см, объясняется ионизацией локальных состояний под действием электрического поля. Используя модель, предложенную в [9], определены энергетическое положение и концентрация локальных состояний, играющих роль эмиссионных центров. Показано, что с введением примеси EuF_3 концентрация эмиссионных центров заметно изменяется, а их энергетическое положение, а также длина активации остаются неизменными и не зависят от концентрации вводимых примесей. Предполагая, что в качестве эмиссионных выступают центры с отрицательной корреляционной энергией с уровнями энергии, расположенными вблизи середины запрещенной зоны, а также с учетом структурных особенностей ХСП материалов интерпретации полученных результатов проведена в рамках модели заряженных собственных дефектов [17]. Малые содержания примесей при растворении навески EuF_3 (до 0.1 ат%) уменьшают концентрацию глубоких ловушек, а высокие (больше, чем 0.1 ат%) — увеличивают. Поведение примесей при растворении EuF_3 в малых концентрациях объяснено химической активностью ионов РЗЭ и фтора, способных образовывать химические соединения с селеном и мышьяком, в результате чего уменьшается концентрация исходных собственных дефектов. Поведение примеси EuF_3 в больших концентрациях происходит согласно модели заряженных собственных дефектов [7]. Если предположить, что примеси РЗЭ в основном проявляются в виде положительно заряженных ионов, то в результате их присутствия концентрация U^- -центров должна обеспечивать снижение содержания D^+ -центров, а содержание U^- -центров должно возрастать, что и установлено экспериментально.

Список литературы

- [1] А.В. Васильев, Г.Г. Девятых, Е.М. Дианов. Квант. электрон., **20** (2), 109 (1993).
- [2] G.G. Devyatyth, M.F. Churbanov, I.V. Scripachev. J. Optoelectron., **7** (2), 237 (1992).
- [3] V.S. Shiryayev, J.L. Adam, X.H. Zhang. J. Non.-Cryst. Sol., **336**, 113 (2004).
- [4] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel. J. Non.-Cryst. Sol., **182**, 257 (1995).
- [5] A.R. Hilton. Proc. SPIE. Infr. Fiber Optics III. **1591**, 34 (1992).
- [6] К.Д. Цендин. *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках* (СПб., Наука, 1996).
- [7] D. Adler, M.S. Shur, M. Silver, S.R. Ovshinsky. J. Appl. Phys., **51**, 3289 (1980).
- [8] D. Ielmini. Phys. Rev. B, **78**, 035 308 (2008).
- [9] Э.Н. Воронков, С.А. Козюхин. ФТП, **43**, 953 (2009).
- [10] Н.А. Богословский, К.Д. Цендин. ФТП, **43**, 1378 (2009).
- [11] Э.А. Лебедев, С.А. Козюхин, Н.Н. Константинова, Л.П. Казакова. ФТП, **43**, 1383 (2009).
- [12] Н.Ф. Мотт, Э.А. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).
- [13] Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, Н.Б. Захарова, И.И. Ятлинко. ФТП, **27**, 959 (1993).
- [14] L.P. Kazakova, E.A. Lebedev, N.B. Zakharova, I.I. Yatlinko, A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva. J. Non-Cryst. Sol., **167**, 65 (1994).
- [15] A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, N.A. Jalilov, R.I. Alekperov, V.Z. Zeynalov. J. Optoelectron. and Adv. Materials-RC, **11SS**, **8**, 368 (2007).
- [16] А.И. Исаев, С.И. Мехтиева, С.Н. Гарибова, Р.И. Алекперов, В.З. Зейналов. Transactions (Series of Physical-Mathematical and Technical Sciences, Physics and Astronomy) XXX (2), 121 (2010).
- [17] P.W. Anderson. Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
- [18] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [19] E. Voronkov, J. Non-Cryst. Sol., **353**, 2591 (2007).
- [20] В.Н. Абакумов, В. Карпус, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич. ФТП, **22**, 262 (1988).
- [21] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Яссиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., Изд-во ПИЯФ РАН, 1997).
- [22] J.M. Marshall, G.R. Miller. Phil. Mag., **27**, 1151 (1973).
- [23] A.I. Popov. Semicond. Semimet., **78**, 51 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Electroconductivity $\text{Se}_{95}\text{As}_5$ chalcogenide glass-like semiconductor layers, containing EuF_3 rare-earth atoms impurities

A.I. Isayev, S.I. Mekhtiyeva, S.N. Garibova, V.Z. Zeynalov

Abdullaev Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
AZ-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract By investigation of current-voltage characteristics (CVC) $\text{Al-}\text{Se}_{95}\text{As}_5(\text{EuF}_3)\text{-Te}$ structure it was established that at applying positive potential to Te current flow is carried out on the monopolar injection current mechanism limited by space charges, and at reverse polarity CVC of N -type is observed. It is shown under the field above 10^5 V/cm in current flow mechanism for investigated structure the prevailing role is a processes of thermo-field ionization of neutral and negatively charged U^- -centres, and also electron and hole recombination processes, and charge carries capture on the U^- -centres. Energy position and local states concentration corresponding to mentioned centres and the activation length which characterizes influence of electric field have been defined. It is established that EuF_3 impurities especially influence on local state concentration.