

СПЕКТР ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ As_2Se_3 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ Bi

Приведены результаты исследования электрических и оптических свойств и энергетического спектра локализованных состояний аморфных пленок селенида мышьяка (As_2Se_3), модифицированных висмутом. Концентрация примеси висмута в пленках составляла 15 ат.%. Установлено, что примесь Bi создает в запрещенной зоне пленок As_2Se_3 донорный уровень с глубиной залегания 0,1 эВ. Спектр локализованных состояний, определенный из анализа токов ограниченных

пространственным зарядом, включает две группы ловушек: моноэнергетические с концентрацией $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, расположенные на 0,56 эВ от края валентной зоны, и экспоненциально распределенные в интервале энергий от 0,11 до 0,19 эВ выше потолка валентной зоны.

Введение. Известно, что одним из перспективных методов управления свойствами халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) является их легирование путем совместного ионно-плазменного высокочастотного сораспыления исходного полупроводникового материала и примеси [1-3]. Так, например, в работах [3-5] было установлено, что в аморфных пленках селенида мышьяка с примесью висмута ($a-As_2Se_3<Bi>$), полученных методом высокочастотного ионно-плазменного сораспыления наблюдается существенное увеличение проводимости и изменение типа проводимости с дырочного (p) на электронный (n). Вывод о смене типа проводимости, который происходил при концентрации висмута в пленках, превышающей 4 ат.%, был сделан на основании измерений коэффициента термоэдс в широком температурном интервале (от 100 до 450 К) [5]. Смещение уровня Фер-

ми ΔE_F относительно середины запрещенной зоны в пленках $As_2Se_3<Bi>$ даже при максимальной концентрации примеси Bi , равной 9,8 ат.%, было незначительным ($\sim 0,1$ эВ) [3]. На основании этих фактов в [2-5] был сделан вывод о собственном характере проводимости n-типа в пленках $As_2Se_3<Bi>$. В работе [6] была предложена микрон неоднородная модель легирования халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), основы которой были заложены в [2]. С позиции этой модели и проведенных расчетов были проанализированы экспериментальные результаты по модифицированию пленок ХСП. В частности, было показано [6], что, несмотря на расположение уровня E_F вблизи середины запрещенной зоны в пленках $As_2Se_3<Bi>$, их проводимость является примесной. Примесный уровень, создаваемый атомами висмута, располагался в этом случае, также как и уровень E_F , в середине запрещенной зоны. Однако, в работах [7, 8] было установлено, что в пленках $As_2Se_3<Bi>$, полученных ионно-плазменным высокочастотным сораспылением, с концентрацией Bi , превышающей 10 ат.%, наблюдается существенное смещение уровня Ферми

от середины запрещенной зоны к зоне проводимости, то есть проводимость в этих пленках является примесной *n*-типа. Однако подробные исследования электронных свойств и спектра локализованных состояний в этих пленках не проводились.

Для исследования спектра локализованных состояний в твердых телах применяются разные методы. Одним из них является метод токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [9, 10]. Для создания режима ТОПЗ в пленках $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ необходимо обеспечить эффективную инжекцию дырок. Как было показано в [7, 8], эффективную инжекцию дырок в пленки $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ можно обеспечить, если в качестве одного из электродов в сэндвич структуре $p\text{-Si}/n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ использовать кристаллический кремний с *r*-типом проводимости. Такая структура является анизотипной гетероструктурой (ГС) с резким гетеропереходом с максимальным коэффициентом выпрямления $\sim 10^4$ при концентрации атомов висмута, равной 15 ат.%. Инжекция электронов из пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ в кремний в этом случае затруднена из-за высокого потенциального барьера на границе ГС [8].

В данной работе анализируются ранее полученные и приводятся новые результаты исследований электрических и оптических свойств и спектра локализованных состояний методом ТОПЗ в модифицированных висмутом аморфных пленках селенида мышьяка As_2Se_3 , содержащих 15 ат.% Bi.

Методика эксперимента

Пленки толщиной d от 0,2 до 0,3 мкм получались методом ионно-плазменного высокочастотного сораспыления комбинированной мишени из стеклообразного As_2Se_3 и металлического висмута в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па на частоте 13,56 МГц. Методика получения пленок была аналогичной использованной в [2]. Концентрация примеси Bi в пленках определялась при помощи рентгеноспектрального микроанализа. Для стабилизации электрических и оптических свойств свежеприготовленные пленки отжигались при температуре 440 K в течение 30 мин. Аморфность структуры пленок контролировалась методами рентгеновской и электронной дифракции. Для исследования электрических и оптических свойств пленки $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ осаждались, соответственно, на подложки поли-

мерного диэлектрика «каптон» с удельным сопротивлением, превышающим 10^{16} Ом·см, и полированные стеклянные подложки.

Спектр локализованных состояний в пленках $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$ определялся из анализа прямой ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ) гетероструктуры $p\text{-Si}/n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат. \% Bi}\rangle$. В качестве инжектирующего дырки электрода использовалась подложка из монокристаллического кремния *r*-типа с удельным сопротивлением 10 Ом·см, предварительно отполированная и очищенная от слоя окисла SiO_2 . Electroдами как к пленкам $\text{As}_2\text{Se}_3\langle\text{Bi}\rangle$, так и к ГС служили тонкие слои Al, осажденные термическим испарением в вакууме.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследования электрических и оптических свойств аморфных пленок $\text{As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат. \% Bi}\rangle$ показали, что величина проводимости σ при $T = 300$ K, измеренная на постоянном токе, составляет $0,1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Зависимость σ пленок от температуры в области от 300 до 440 K характеризуется экспоненциальным законом $\sigma = C \cdot \exp(-E\sigma/kT)$ с одной энергией активации $E\sigma$, равной 0,1 эВ. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g , рассчитанная из спектральных характеристик пропускания с использованием соотношения Тауца $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^2$ при значениях коэффициентов поглощения $\alpha > 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$, составляет 0,9 эВ.

Как было установлено в [7, 8] вольт-амперная характеристика ГС $p\text{-Si}/n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат. \% Bi}\rangle$ является существенно нелинейной. На рис. 1 показана прямая ветвь вольт-амперной характери-

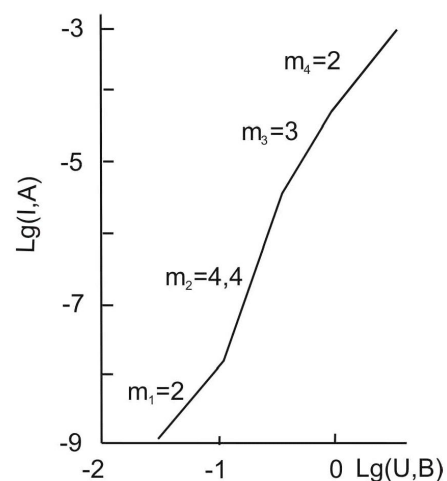


Рис. 1. Прямая ветвь ВАХ ГС $p\text{-Si}/n\text{-As}_2\text{Se}_3\langle 15 \text{ ат. \% Bi}\rangle$

стики ГС p-Si/n-As₂Se₃<15 ат.% Bi> при T = 295 K в двойном логарифмическом масштабе.

Можно видеть, что при увеличении напряжения на два с половиной порядка величины наблюдается существенное, в 10⁶ раз, увеличение тока. Кроме того, ВАХ имеет сложный вид и может быть описана степенным законом $I \sim U^m$ с четко выраженными четырьмя участками с разными показателями степени m . Первый участок с $m_1 = 2,0$ наблюдается при напряжениях $U < 0,14$ В; второй участок с $m_2 = 4,4$ реализуется при напряжениях $0,14 < U < 0,40$ В; третий с $m_3 = 3,0$ - при $0,40 < U < 0,80$ В и четвертый с $m_4 = 2,0$ - при $U > 0,80$ В. Такая зависимость тока от напряжения может быть обусловлена ограничением инжекционного тока дырок из кремния пространственным зарядом, возникающим в пленке n-As₂Se₃<Bi>. Так как дырки являются неосновными носителями заряда в пленках n-As₂Se₃<Bi>, то вполне разумно предположить существование ТОПЗ. Проведем анализ прямой ветви ВАХ на основе теории ТОПЗ для токов монополяроной инжекции [9, 10].

Как видно из рис. 1, первый участок ВАХ с показателем степени $m_1 = 2,0$ (так называемый квадратичный участок) наблюдается при $U \leq 0,14$ В и сменяется вторым участком с $m_2 = 4,4$, на котором происходит быстрое нарастание тока и который, в первом приближении, можно считать «почти вертикальным». Это означает, что ВАХ на первом участке может быть обусловлена как моноэнергетическими ловушками, так и «безловушечным» механизмом прохождения тока [9, 10]. В присутствии ловушек ВАХ описывается уравнением [9, 10]

$$J = 9/8 [\theta/(\theta + 1)] \epsilon \mu_p U^2 / d_{\text{эфф}}^3, \quad (1)$$

где J – плотность тока, U – приложенное напряжение, μ_p – подвижность дырок; ϵ – диэлектрическая проницаемость; $d_{\text{эфф}}$ – эффективная толщина пленки; $\theta/(\theta + 1) = p/(p + p_1)$ – функция, показывающая отношение концентрации свободных носителей p к их полной концентрации $(p + p_1)$, т.е. свободных и захваченных p_1 . В свою очередь, θ экспоненциально зависит от температуры [9]

$$\theta = (N_v/gN_1) \exp[(E_v - E_1)/kT], \quad (2)$$

где N_v – эффективная плотность состояний в валентной зоне, g – фактор вырождения ловушечных состояний, N_1 – концентрация ловушек, E_1 – энергетическое положение уровня ловушек, E_v –

энергия, соответствующая потолку валентной зоны, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

При $\theta = p/p_1 \ll 1$ отношение $\theta/(\theta + 1) \approx \theta$, и температурная зависимость тока на первом участке ВАХ должна определяться температурной зависимостью θ . В этом случае из тангенса угла наклона зависимости $\lg J$ от $1/T$ можно определить энергетическое положение ловушек E_1 в запрещенной зоне аморфных пленок n-As₂Se₃<15 ат.% Bi>.

Если ловушки отсутствуют ($p_1 = 0$), то $\theta/(\theta + 1) = 1$, и ВАХ описывается «безловушечным» квадратичным законом Мотта-Генри [9]. Температурная зависимость тока в этом случае определяется температурными изменениями ϵ и μ , которые не являются столь существенными.

На рис. 2 (кривые 1 и 2) показаны температурные зависимости тока на первом участке ВАХ

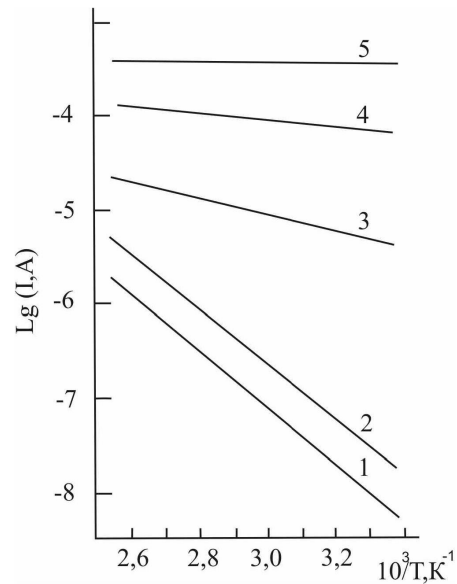


Рис. 2. Температурные зависимости тока при разных смещениях U на ГС: 1 – 0,07 В; 2 – 0,13 В; 3 – 0,4 В; 4 – 0,8 В; 5 – 2,0 В

при смещении U на ГС, равном 0,07 и 0,13 В, соответственно. Можно видеть, что ток существенно увеличивается с температурой по экспоненциальному закону, а рассчитанная величина E_1 составляет 0,56 эВ.

Полученные результаты свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне аморфных пленок n-As₂Se₃<15 ат.% Bi> моноэнергетических ловушек для дырок, расположенных на 0,56 эВ выше потолка валентной зоны E_v , т.е. значительно ниже

равновесного уровня Ферми E_{F_0} . После заполнения этих ловушек наблюдается существенное увеличение тока. Концентрацию таких ловушек N_t можно оценить из соотношения [9] (в практических единицах) в предположении, что $d_{эфф} \approx d$

$$N_t = 1,1 \cdot 10^6 \varepsilon U_{пзл} / d^2 \text{ см}^{-3}, \quad (3)$$

где N_t – концентрация ловушек, ε – относительная статическая диэлектрическая проницаемость, $U_{пзл}$ – напряжение, при котором происходит предельное заполнение ловушек, d – толщина пленки (в сантиметрах). Оценка величины N_t для пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 <15 \text{ ат. \% Bi}>$ при $\varepsilon = 10$, $U_{пзл} = 0,14 \text{ В}$ и $d = 0,2 \text{ мкм}$ дает значение $\approx 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Третий участок ВАХ с $m_3 = 3$ предполагает экспоненциальное распределение ловушек в определенном энергетическом интервале в запрещенной зоне пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 <15 \text{ ат. \% Bi}>$. Такое распределение ловушек может быть описано соотношением [9]

$$N(E) = N_0 \exp[(E_v - E)/A], \quad (4)$$

где $N(E)$ – плотность ловушек на единичный интервал энергии, A – характеристический параметр распределения ловушек, $N_0 = N_t/A$. В этом случае третий участок ВАХ должен описываться выражением [9, 10]

$$J \approx N_v e \mu (\varepsilon / N_t e)^l (U^{l+1} / d^{2l+1}), \quad (5)$$

где e – заряд электрона, $l = (m_3 - 1) = A/kT$ [9]. Рассчитанное значение параметра распределения ловушек A при $T = 295 \text{ К}$ составляет $0,05 \text{ эВ}$.

Энергетическое положение ловушек, распределенных в запрещенной зоне пленок по экспоненциальному закону, может быть определено из температурной зависимости тока $\lg I \sim f(1/T)$ по тангенсу угла наклона при напряжениях, соответствующих точкам изгиба ВАХ, ограничивающих третий участок [9, 10], т.е. при $U = 0,4$ и $0,8 \text{ В}$, соответственно. Эти зависимости приведены на рис. 2 (кривые 3 и 4). Из рисунка следует, что зависимости $\lg I \sim f(1/T)$ подчиняются экспоненциальному закону с энергиями активации, соответственно, $0,19$ и $0,11 \text{ эВ}$. Полученные значения определяют энергетический интервал экспоненциального распределения ловушек в запрещенной зоне пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 <15 \text{ ат. \% Bi}>$ относительно края E_v .

ВАХ на четвертом участке, также как и на первом, подчиняется квадратичному закону (рис. 1). Однако, из зависимости $\lg I$ от $1/T$ на этом уча-

стке, приведенной на рис. 2 (кривая 5) при напряжении смещения $U = 2,0 \text{ В}$, следует, что ток незначительно зависит от температуры по закону, близкому к экспоненциальному, с энергией активации в низкотемпературной области, равной $\sim 0,04 \text{ эВ}$. Поскольку зависимости ε и μ_p от температуры для изучаемых пленок не исследованы, то не представляется возможным дать однозначное заключение о механизме прохождения тока.

Если предположить, что ток на участке m_4 ВАХ ограничивается ловушками, расположенными на $0,04 \text{ эВ}$ выше потолка валентной зоны, то оценка их концентрации дает значение $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что меньше ожидаемой величины для плотности локализованных состояний в области «хвоста» валентной зоны [6, 11]. В предположении «безловушечного» механизма прохождения тока ($\theta = 1$), из рисунка 1 и закона Мотта-Генри $J = 9/8(\varepsilon \mu_p U^2 / d^3)$ можно оценить дрейфовую подвижность дырок при полном заполнении ловушек. При $U = 1 \text{ В}$, $I = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ А}$, $\varepsilon = 10\varepsilon_0$ (ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума), $d = 0,2 \text{ мкм}$ и $S = 1 \text{ мм}^2$, μ_p составляет $\sim 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Такая величина дрейфовой подвижности для «безловушечного» механизма переноса дырок в пленках $n\text{-As}_2\text{Se}_3 <15 \text{ ат. \% Bi}>$ является весьма малой.

Анализируя результаты других исследований ХСП методом ТОПЗ [6, 11] можно заключить, что в спектре локализованных состояний пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 <Bi>$ в интервале энергий вблизи края валентной зоны присутствуют ловушки, которые ограничивают подвижность дырок, но не влияют на ТОПЗ.

Важно отметить, что если провести экстраполяцию квадратичного участка m_4 на ВАХ в область малых смещений U (рис. 1), то он будет расположен значительно выше квадратичного участка m_1 . Этот факт также является доказательством существенного ограничения ловушками прохождения тока на первом участке ВАХ.

Полученные результаты позволяют построить зонную диаграмму для пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3 <Bi>$, которая приведена на рис. 3.

Относительно природы локализованных состояний, выявленных при помощи ТОПЗ, можно предположить, что моноэнергетические ловушки с глубиной залегания $0,56 \text{ эВ}$ могут быть обусловлены как собственными заряженными дефектами структуры типа D^- [6, 11], так и электрически

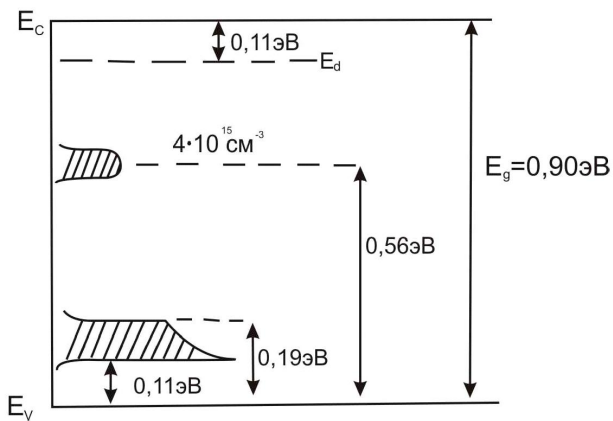


Рис. 3. Зонная диаграмма пленок $n\text{-As}_2\text{Se}_3<15 \text{ ат.}\% \text{ Bi}>$

неактивной частью примесных атомов Bi, создающих твердый раствор с атомами As и Se. Экспоненциально распределенные ловушки в энергетическом интервале 0,11 – 0,19 эВ от края валентной зоны, по-видимому, являются частью «хвоста» локализованных состояний валентной зоны [6, 11], в формировании которого, помимо неподеленных пар электронов атомов Se, принимают участие и электрически неактивные атомы Bi.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что в результате эффективной инжекции дырок в аморфные пленки $n\text{-As}_2\text{Se}_3<\text{Bi}>$ и их последующего захвата на ловушки создаются условия для возникновения в пленках токов, ограниченных пространственным зарядом. Анализ ТОПЗ позволяет выявить особенности спектра локализованных состояний пленок As_2Se_3 , модифицированных висмутом в больших концентрациях.

Автор выражает благодарность С.А. Джаскелову за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Под ред. М. Бродски. Аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982. 320 с.
2. Averyanov V.L., Gelmont B.L., Kolomiets B.T., Lyubin V.M., Prihodko O.Yu., Tsendin K.D. // J. of Non-Cryst. Solids. 1984. V. 64. P. 279.
3. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я.

Физические основы модификации электронных свойств некристаллических полупроводников. Алматы, 2005. 341 с.

4. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Рыгузов А.П., Максимова С.Я. // Труды 2-ой Междунар. конф. «Ядерная и радиационная физика» (ICNRP-99). Алматы, 1999. Т. 2. С. 157.

5. Аверьянов В.Л., Листошин Б.В., Приходько О.Ю. // Труды Междунар. конф. «Аморфные полупроводники-82». Румыния, Бухарест, 1982. Т. 2. С. 90.

6. Под. ред. К. Д. Цендина Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. СПб.: Наука, 1996. 486 с.

7. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я., Джаскелов С.А., Мальтекбасов М.Ж., Аверьянов В.Л. // Материалы Междунар. конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, СССР. 1989. Т. 1. С. 246.

8. Приходько О.Ю. // Вестник КазНУ. Серия физическая. 2002. № 1(12). С. 45.

9. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.

10. Као К., Хуанг В. // Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984. Т. 1. 352 с.

11. Мотт И., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 560 с.

Резюме

Висмутпен модификацияланған мышьяк селенидының (As_2Se_3) боскыл қабыршақтарының электрлік және оптикалық қасиеттерінің және локалданған күйлерінің спектрінің зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Висмут қоспасының қабыршақтарындағы концентрациясы 15 ат.% болған. Висмуттың қоспасы As_2Se_3 қабыршақтардың тыйым салынған зонада тереңдігі 0,1 эВ донорлық деңгейді жасайтыны табылған. Кеңістік зарядпен шектелген токтардың талқылаудан анықталған локалданған күйлерінің спектрі екі топ аулауларынан тұрады: концентрациясы $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ моноэнергетикалық, олар тыйым салынған зонаның шетінен 0,56 эВ орналасқан, және валенттік зонаның төбесінен жоғары энергия интервалы 0,11-ден 0,19 эВ дейін экспоненциалды таратылған.

Summary

The results of electrical and optical properties as well as an energy spectrum of localized states study in amorphous arsenic selenide films modified by Bi have been presented. Bi content in the films was 15 at.%. It was found that Bi impurity create a donor level with depth 0.1 eV in the band gap of As_2Se_3 films. Analysis of space charge limited currents in the films shows that there are two groups of the traps in localized states spectrum of the films. These are monoenergetic traps having concentration $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ and located at 0.56 eV from edge of valence band and the traps distributed by exponential law from 0.11 to 0.19 eV near the top of valence band.

КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 25.12.07г.