

Р. А. Кастро, Г. И. Грабко, Т. В. Татуревич

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СЛОЯХ СТЕКЛООБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ As–Se*

Представлены результаты исследования поляризационных процессов, происходящих в сэндвич-структурах на основе тонких пленок AsSe и As₂Se₃, приготовленных методами термического испарения и высокочастотного напыления. Установлено совпадение механизмов проводимости и образования заряда. Обсуждаются причины наблюдаемых явлений.

Ключевые слова: ТИ-, ВЧ-образцы, релаксация, ХСП.

R. Castro, G. Grabko, T. Taturevich

THE IMPACT OF DEFECT STRUCTURE ON POLARIZATION PROPERTIES OF THE VITREOUS AS-SE SYSTEMS

Polarization properties of thin-film AsSe-based sandwich structures were investigated. AsSe and As₂Se₃ thin films were fabricated by thermal evaporation and radio-frequency sputtering methods. The changes in electrical conduction mechanism have been found to be correlated with the formation of electric charge. The origin of the phenomena observed in the layered structures is discussed.

Keywords: TE-, RFS-samples, relaxation, ChGS.

В последнее время для объяснения долговременной релаксации тока в постоянном электрическом поле, наблюдаемой в полупроводниках различной природы, достаточно часто привлекается модель «эстафетного» механизма переноса заряда [6]. Одним из основных положений данной теории является то, что перенос инжектированных с контакта в образец носителей заряда (НЗ) происходит не через зону проводимости, а по локальным центрам, расположенным в запрещенной зоне полупроводника. В этой ситуации наличие потенциального барьера на границе электрод—полупроводник приводит к накоплению значительного заряда в приконтактной области, влияющего на процесс переноса НЗ.

В результате этого наблюдается уменьшение тока во времени t действия прикладываемого напряжения U , гистерезис вольт-амперных характеристик и специфические особенности зависимости накопленного у электрода (анода) заряда Q от величины тока I ($Q \sim I^{1/2}$, т.е. заряд пропорционален квадратному корню из величины тока в любой момент времени) и от t :

$$Q = UC_k t / (t + \tau_k), \quad (1)$$

где C_k — электрическая емкость контакта; τ_k — характеристическая постоянная времени:

$$\tau_k = L^3 / \mu_3 d_k U, \quad (2)$$

где L — толщина образца; μ_3 — эффективная подвижность заряда, переносимого через запрещенную зону; d_k — толщина, соответствующая емкости контакта.

Так, в частности, при изучении процесса поляризации структур на основе аморфных пленок чистого и легированного Вi халькогенидного полупроводника As₂Se₃ [1; 3] было установлено, что в приэлектродной области исследуемых составов происходит интенсивное накопление носителей заряда. Данный слой обладает определенной емкостью и шири-

* Работа поддержана проектом № 02.740.11.0544 федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Министерства образования и науки РФ.

ной и оказывает значительное влияние на перенос НЗ через запрещенную зону. Подобно результатам, предсказываемым теорией [6], заряд, аккумулируемый в этом слое в соответствии с формулой (1) в начале релаксационного процесса при $\tau_k < t$, интенсивно увеличивался, а затем при $\tau_k \gg t$ выходил на насыщение. Величина Q была пропорциональна $\sim I^{1/2}$ в любой момент времени, что также согласуется с выводами, сделанными в работе [6]. Помимо этого было выяснено, что характеристики приповерхностной области существенно изменяются в зависимости от способа изготовления образцов и от количества вводимой легирующей добавки.

Предлагаемая работа является продолжением исследований, начатых в этом направлении, и преследует своей целью изучение процесса релаксации тока в тонкопленочных структурах на основе халькогенидной полупроводниковой системы As-Se; а также влияния на данный процесс отклонения от стехиометрии исходного состава и способа изготовления экспериментальных образцов и таких факторов внешнего воздействия, как температура и величина прикладываемого к образцам электрического поля.

Слои As_2Se_3 , AsSe были изготовлены методом термического испарения в вакууме (ТИ). ТИ пленки получались испарением размельченного порошка триселенида мышьяка соответствующего состава, засыпаемого в танталовую подложку открытого типа при давлении остаточных газов $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Помимо этого, для проведения эксперимента использовались аморфные слои As_2Se_3 (ВЧ), которые изготавливались на установке ионно-плазменного высокочастотного распыления типа УРМ-3-021 на частоте электромагнитного поля 13,6 МГц, в атмосфере аргона при давлении 1,07 Па. Толщина полученных пленок была порядка 1 мкм. В сэндвич-структурах Al- As_2Se_3 -Al, Al-AsSe-Al площадь перекрытия электродов составляла 14,0 мм². Поляризация аморфных слоев осуществлялась при использовании источника постоянного напряжения ($U = 0,02-1$ В), что позволяло создавать поля напряженностью $E = 10^2-10^4$ В/см. Ток регистрировался с помощью электрометрического усилителя В7-30, самопишущего потенциометра ПДП-4, а также генератора сигналов специальной формы Г6-15, обеспечивающего напряжение развертки [1; 2]. Температура исследуемых образцов менялась в пределах $T = 294-344$ К. Относительная погрешность эксперимента не превышала $\pm 5\%$.

Практически для всех типов пленок экспериментальные зависимости $I(t)$, снятые как при разных U , так и при разных T подчиняются гиперболическому закону: $I=A \cdot t^{-n}$. Исключение составляют кривые изотермической токовой релаксации (ИТР) для AsSe. Для этих слоев, начиная с $T \sim 314$ К, временная зависимость тока переходит в экспоненциальную (рис. 1).

Для анализа особенностей кривых $I(t)$ были определены показатели степени гиперболической зависимости тока от времени: $I=A \cdot t^{-n}$ для всех типов образцов и для обоих факторов внешнего воздействия (U, T) (табл. 1).

Из табличных данных следует, что для исходного состава (As_2Se_3) исследуемой системы (As-Se) зависимости параметра n от напряжения и от температуры у ВЧ- и ТИ-слоев имеют противоположный характер. Если для кривых ИТР с ростом T у ТИ- пленок наблюдается увеличение n , то у ВЧ уменьшение. Для временных зависимостей тока, снятых при разных U , при росте напряжения картина диаметрально противоположная (у ТИ пленок наблюдается уменьшение n , у ВЧ — увеличение). Помимо этого, в обоих случаях максимальная величина n для ТИ-слоев в $3 \equiv 6$ раз больше. Что касается того же параметра у пленок, приготовленных с отклонением от стехиометрии исходного состава, то согласно данным таблицы 1 для полевых токовых характеристик AsSe n практически не изменяется (0,253...0,289).

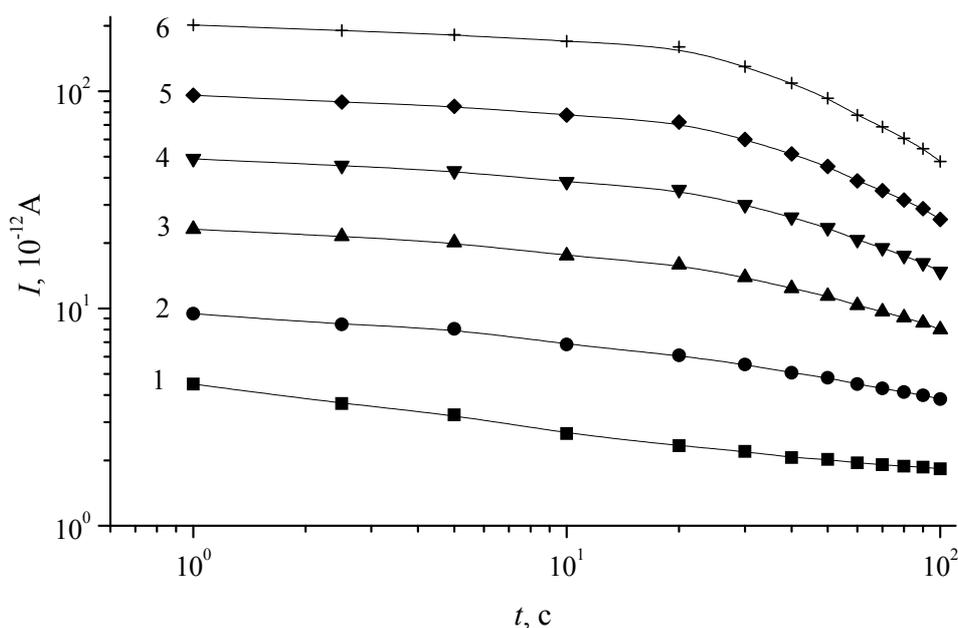


Рис. 1. Зависимости $I(t)$ для AsSe при разных температурах T , К:
 1 — 294; 2 — 304; 3 — 314; 4 — 324; 5 — 334, 6 — 344

Таблица 1

**Показатель степени n гиперболической зависимости тока от времени:
 $I = A \cdot t^{-n}$ для всех составов в зависимости от параметров внешнего воздействия:
 напряжения, прикладываемаемого к образцам и температуры**

U , В	AsSe	As ₂ Se ₃ (ТИ)	As ₂ Se ₃ (ВЧ)	T , К	AsSe	As ₂ Se ₃ (ТИ)	As ₂ Se ₃ (ВЧ)
0,02	0,25	0,78	0,17	294	0,20	0,77	0,14
0,06	0,26	0,77	0,19	300			0,14
0,1	0,28	0,66	0,19	304	0,19	0,77	0,13
0,2	0,26	0,46	0,19	314		0,81	0,13
0,4			0,21	324		0,82	0,12
0,6	0,29	0,39	0,22	334		0,94	0,12
0,8			0,24	344		0,95	0,12
1,0	0,26	0,27	0,25				

Такое поведение кривых $I(t)$ для ТИ- и ВЧ-образцов может быть связано со специфическими особенностями спектра локализованных состояний, присущих этим составам. Согласно существующим представлениям [3], спектр локализованных состояний в ТИ-пленках содержит глубокие ловушки для электронов, что и обуславливает дырочную проводимость этих структур. В противоположность этому, в ВЧ-пленках установлен биполярный перенос носителей заряда, что может свидетельствовать об одинаковом распределении по энергиям ловушек для электронов и дырок. Помимо этого, в работах [5; 7], где изучались электрические и оптические свойства пленок As₂Se₃, As₂S₃, приготовленных способами термического испарения и высокочастотного напыления, было установлено, что наблюдаемые различия в физических свойствах исследуемых составов связаны с повышенным содержанием связей As-As в ВЧ-слоях по сравнению с ТИ-образцами.

По той же причине (увеличение гомеоплярных связей As-As) у обогащенных мышьяком пленок AsSe происходит формирование новых структурных единиц и образование

еще более сложной структуры по сравнению с As_2Se_3 . Именно этим можно объяснить отличие в особенностях релаксационных характеристик у исходных составов и составов, приготовленных с отклонением от стехиометрии (независимость параметра n от напряжения, прикладываемого к образцам, а также изменение закона спада тока со временем от гиперболического $I = A \cdot t^{-n}$ к экспоненциальному: $I(t) \sim \exp(-t/\tau)$ при возрастании температуры для кривых ИТР у AsSe).

Для более детального изучения влияния отклонения от стехиометрии исходного состава на релаксационные свойства исследуемой аморфной халькогенидной системы As-Se по температурным зависимостям проводимости σ была определена энергия активации ΔE_σ для различных стадий кинетики поляризационного тока (табл. 3). Как следует из табличных данных, для обоих составов ΔE_σ максимальна на начальной стадии процесса релаксации. При переходе от As_2Se_3 к AsSe значение энергии активации увеличивается, что свидетельствует о значительной перестройке внутренней структуры данного соединения (о чем уже сообщалось выше).

Возвращаясь к анализу кривых $I(t)$, можно отметить следующее. Общей закономерностью для всех экспериментальных зависимостей является то, что до $t_1 \sim 10$ с происходит достаточно быстрый спад тока со временем, а затем этот процесс замедляется. Последнее обстоятельство, а также тот факт, что характеристическая постоянная времени τ_k , вычислявшаяся по (2), которая по своему физическому смыслу представляет время зарядки приконтактной области, по крайней мере, по порядку величины (табл. 2), сравнима со значением ($t_1 \sim 10$ с), позволили сделать предположение о совпадении механизмов этих процессов. Чтобы выяснить природу наблюдаемых закономерностей, представлялось интересным сравнить по величине τ_k с постоянной времени τ_e экспериментальных сандвич-структур, вычислявшейся как время спадания начального тока в e раз.

Таблица 2

Зависимости от напряжения характеристической постоянной τ_k и постоянной времени τ_e исследуемых составов

Состав	AsSe		As ₂ Se ₃ (ТИ)		As ₂ Se ₃ (БЧ)	
	τ_k , с	τ_e , с	τ_k , с	τ_e , с	τ_k , с	τ_e , с
0,02	49,94		3,02	3,6	26,06	22
0,06	50,8	48	3,2	3,645	24,96	18
0,1	45,9	33,35	4,06	4,59	26,37	24,49
0,2	25,32	31,5	7,25	9,565	27,69	30
0,4					27,64	29
0,6	24,52	31	15,89	13,35	25,07	27,5
0,8					27,69	24
1,0	20,6	30	26,32	39,16	21,75	17,5

Анализ данных табл. 2, где представлены полевые зависимости τ_k , τ_e для всех составов, и рис. 2, где изображены кривые $\tau_k(U)$ и $\tau_e(U)$ для As_2Se_3 (ТИ), позволяет сделать вывод о совпадении значений (по крайней мере, качественном) этих постоянных. А так как τ_k характеризует процесс образования заряда в приконтактной области, а τ_e — перенос НЗ через запрещенную зону по локальным центрам, то совпадение значений этих величин является свидетельством того, что механизмы образования заряда и проводимости имеют

одну и ту же природу. Данный вывод аналогичен результатам, полученным в работе [6], где также с помощью «эстафетного» механизма переноса заряда изучались релаксационные явления в монокристаллах $\text{TlGa}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{Se}_2$ и было установлено совпадение механизмов образования заряда и проводимости.

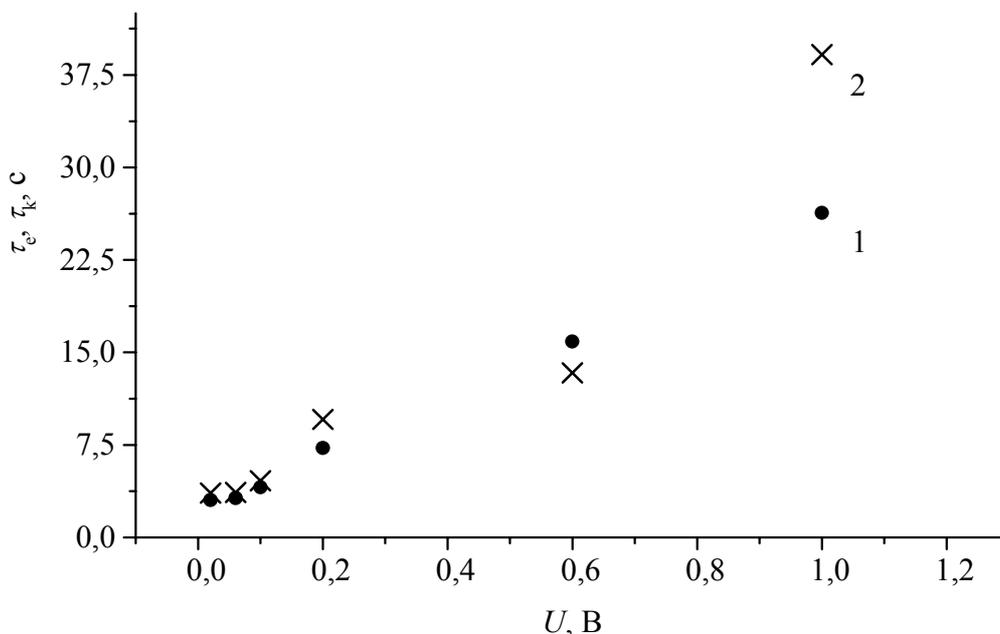


Рис. 2. Зависимости $\tau_k(U)$ — 1, $\tau_e(U)$ — 2

Таблица 3

Кинетика энергии активации для термически напыленных пленок As_2Se_3 и AsSe .

$t, \text{с}$	$\Delta E_{\sigma}, \text{эВ}$	
	As_2Se_3	AsSe
1	0,50	0,66
2,5	0,47	0,68
5	0,43	0,7
10	0,43	0,72
20	0,43	0,73
30	0,36	0,70
40	0,31	0,69
50	0,34	0,66
60	0,33	0,64
70	0,31	0,62
80	0,33	0,60
90	0,33	0,58
100	0,341	0,56

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. В изученных тонкопленочных сэндвич-структурах на основе аморфной полупроводниковой

системы As-Se происходят интенсивные поляризационные процессы, сопровождающиеся накоплением значительного заряда в приконтактных областях и характеризующиеся замедлением кинетики переноса НЗ с течением времени. Значения энергии активации максимальны на начальном этапе релаксационного процесса. Установлено совпадение механизмов проводимости и образования заряда. Отклонение от стехиометрии исходного состава и выбор метода изготовления экспериментальных образцов оказывает существенное влияние на изучаемые процессы, что обусловлено значительными изменениями внутренней структуры исследуемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кастро Р. А., Бордовский В. А., Грабко Г. И. Исследование процессов переноса и накопления заряда в аморфных слоях As_2Se_3 , полученных разными методами // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 1. С. 54–57.
2. Кастро Р. А., Грабко Г. И. Релаксационные явления в слоях $(As_2Se_3)_{100-x}Bi_x$ // Физ. и хим. стекла. 2010. Т. 36. № 5. С. 711–716.
3. Микла В. И., Семак Д. Г., Михалько И. П. Нестационарная фотопроводимость слоев стекол из системы As–Se // Изв. вузов. Сер. физ. 1977. № 5. С. 66–71.
4. Мустафаева С. Н., Гасанов А. И. Релаксационные явления в монокристаллах $TlGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$ // ФТТ. 2004. Т. 46. № 11. С. 1937–1941.
5. Сарсембинов Ш. Ш., Приходько О. Ю., Рыгузов А. П., Максимова С. Я., Ушанов В. Ж. // Сб. трудов IV Междунар. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники–AMS 4». СПб., 2004. С. 209.
6. Тимман Б. Л. Эстафетный механизм переноса заряда в системе металл—диэлектрик—металл при инжекции носителей // ФТП. 1973. Т. 7. № 2. С. 225–229.
7. Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O. Yu., Ryaguzov A. P., Maksimova S. Ya., Ushanov V. Zh. Local structure and electronic properties of amorphous AS_2S_3 films prepared by different methods // Semicond. Sci. Technol. 2004. V. 19. №7. P. 787–791.

REFERENCES

1. Kastro R. A., Bordovskij V. A., Grabko G. I. Issledovanie processov perenosa i nakoplenija zarjada v amorfnyh slojah As_2Se_3 , poluchennyh raznymi metodami // Fiz. i him. stekla. 2009. T. 35. № 1. S. 54–57.
2. Kastro R. A., Grabko G. I. Relaksacionnye javlenija v slojah $(As_2Se_3)_{100-h}Bi_x$ // Fiz. i him. stekla. 2010. T. 36. № 5. S. 711–716.
3. Mikla V. I., Semak D. G., Mihal'ko I. P. Nestacionarnaja fotoprovodimost' sloev stekol iz sistemy As–Se // Izv. vuzov. Ser. fiz. 1977. № 5. S. 66–71.
4. Mustafaeva S. N., Gasanov A. I. Relaksacionnye javlenija v monokristallah $TlGa_{0.99}Fe_{0.01}Se_2$ // FTT. 2004. T. 46. № 11. S. 1937–1941.
5. Sarsembinov Sh. Sh., Prihod'ko O. Ju., Rjaguzov A. P., Maksimova S. Ja., Ushanov V. Zh. // Sb. trudov IV Mezhdunar. konf. «Amorfnye i mikrokristallicheskie poluprovodniki–AMS 4». SPb., 2004. S. 209.
6. Timman B. L. Estafetnyj mehanizm perenosa zarjada v sisteme metall—dijelektrik—metall pri inzhekcii nositelej // FTP. 1973. T. 7. № 2. S. 225–229.
7. Sarsembinov Sh. Sh., Prikhodko O. Yu., Ryaguzov A. P., Maksimova S. Ya., Ushanov V. Zh. Local structure and electronic properties of amorphous AS_2S_3 films prepared by different methods // Semicond. Sci. Technol. 2004. V. 19. №7. P. 787–791.