

©1994 г.

ИЗУЧЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ГЛУБОКИХ СОСТОЯНИЙ В ПЛЕНКАХ α -As₂Se₃ МЕТОДОМ ВОЛЬТ-ФАРАДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

А.А.Симашкевич, С.Д.Шутов

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, 277028, Кишинев, Молдова
(Получена 26 июля 1993 г. Принята к печати 21 октября 1993 г.)

Вольт-фарадные характеристики барьера Шоттки, образованного между алюминиевым электродом и пленкой стеклообразного селенида мышьяка, снятые в интервале частот $10^{-1} \div 10^{-3}$ с⁻¹ и диапазоне температур 290÷400 К, проанализированы на основе теории Балберга (I. Balberg. J. Appl. Phys., 58, 2603 (1985)) с целью определения энергетической зависимости плотности глубоких локализованных состояний. Согласно полученным данным, плотность состояний по мере удаления от валентной зоны возрастает от $7 \cdot 10^{15}$ см⁻³эВ⁻¹ на уровне Ферми до величины $3 \cdot 10^{20}$ см⁻³эВ⁻¹ при энергии на 0.22 эВ выше него, после чего остается практически постоянной на протяжении 0.15 эВ.

1. Введение

Исследование плотности локализованных состояний $N(E)$ в щели подвижности халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) приводит, как известно, к противоречивым результатам как относительно значения этой величины, так и относительно ее зависимости от энергии [1]. У типичного для этой группы селенида мышьяка некоторые свойства, такие, например, как край оптического поглощения и кинетика спада фототока свидетельствуют о том, что $N(E)$ быстро (экспоненциально) спадает от краев проводящих зон к середине щели подвижности [2]. С другой стороны, закрепленное положение (пиннинг) уровня Ферми, фотоиндуцированное оптическое поглощение и ряд других эффектов указывают на высокую плотность локализованных состояний, обусловленную дефектами и различную у напыленных пленок и монокристаллических образцов [3,4]. Согласно измерениям релаксации и дрейфа фотовозбужденных носителей тока, в As₂Se₃ на спадающем к середине щели подвижности фоне $N(E)$ имеются выступы, расположенные вблизи 0.45 и 0.65 эВ выше проводящих состояний валентной

зоны [4,5]. Особенно недостаточна информация о состояниях, расположенных выше уровня Ферми, которую можно получить из емкостных измерений на барьере Шоттки Al-As₂Se₃ и из спектров оптического поглощения. Анализ вольт-фарадных характеристик [6] показывает, что в пределах 0.15 эВ выше уровня Ферми E_F ($E_F = 0.9$ эВ) плотность $N(E)$ экспоненциально растет от $2 \cdot 10^{15}$ до $1.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ эВ⁻¹ с характеристической энергией 0.062 эВ. Однако частотная зависимость емкости барьера [7] согласуется с большим диапазоном экспоненциального роста $N(E)$ (до 0.3 эВ) и значительно меньшей характеристической энергией 0.021 эВ. По данным оптического поглощения на неотожженных монокристаллических образцах можно предположить существование уровней дефектов около 1.3 и 1.4 эВ выше валентной зоны, а также широкой метастабильной группы уровней вблизи 1.15 эВ [3,8].

В настоящей работе вольт-фарадные характеристики барьера Шоттки Al-As₂Se₃ используются для определения распределения плотности локализованных состояний, расположенных выше равновесного уровня Ферми. Анализ экспериментальных результатов проводится с помощью теоретической разработки Балберга [9] для случая контакта металл-аморфный полупроводник.

2. Теоретические предпосылки

Теория, устанавливающая связь между распределением локализованных состояний в запрещенной зоне подвижности $N(E)$ и емкостью $C(V)$ области объемного заряда на контакте металл-аморфный полупроводник детально разработана Балбергом в работе [9]; в работе [10] продемонстрировано ее применение к аморфному гидрогенизированному кремнию. Метод основан на измерениях вольт-фарадных ($C-V$)-характеристик барьера Шоттки при различных частотах и температурах. Известно, что емкость барьера Шоттки для полупроводника n -типа дается формулой

$$C = [eN_D\epsilon/2(V_{so} + V - kT/e)]^{1/2}, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, N_D — концентрация нескомпенсированных доноров, ϵ — диэлектрическая постоянная, V_{so} — изгиб зон при отсутствии смещения, V — приложенное напряжение ($V < 0$ для обратного смещения), kT — тепловая энергия. В присутствии глубоких состояний с энергией E , лежащих ниже уровня Ферми E_F , необходимо учесть их время отклика τ на измерительный сигнал частоты ω с помощью граничной энергии E_ω , определяемой из условия $\omega\tau = 1$, т.е.

$$E_\omega = E_c + kT \ln(\omega\tau_0), \quad (2)$$

где τ_0^{-1} — фоновая частота ($\tau_0 = 10^{-12}$ с). Уравнение (2) означает, что на измерительной частоте ω все уровни E_c и E_ω дадут вклад в измеряемую емкость. В работах [9,10] показано, что в условиях глубокого обеднения прямолинейная зависимость $C^{-2}(V)$ ожидается для

любого распределения состояний по энергии $N(E)$. В этом случае N_D в уравнении (1) заменяется на эффективную концентрацию доноров

$$N_D^* = \left[\int_{E_\omega}^{E_c} N(E) dE \right]^2 / \left[\int_{E_i}^{E_c} N(E) dE \right], \quad (3)$$

где E_i — собственный уровень, расположенный в середине запрещенной зоны. Измеряя C - V -характеристики на двух частотах (или при двух температурах), получим две граничные энергии E_{ω_1} и E_{ω_2} . Если их разность $E_{\omega_1} - E_{\omega_2}$ меньше энергетических интервалов, входящих в формулу (3), то

$$[N_D^*(\omega_2) - N_D^*(\omega_1)] / (E_{\omega_1} - E_{\omega_2}) = \alpha N(\bar{E}), \quad (4)$$

где \bar{E} промежуточная энергия между достаточно близкими уровнями E_{ω_1} и E_{ω_2} , а множитель $\alpha \approx 1$. Отметим, что эта методика не позволяет выявить тонкую структуру распределения $N(E)$ и пригодна для обнаружения крупных деталей спектра плотности состояний или для сравнительных исследований (вопросы точности метода в связи с использованными допущениями рассмотрены в работе [10]).

3. Экспериментальная методика

Выполнение измерений емкости слоя объемного заряда, образующегося у барьера Шоттки, в случае аморфных полупроводников встречает определенные трудности. Во-первых, время отклика глубоких состояний широкозонного полупроводника достигает 10^4 с при 300 К, так что измерение емкости должно проводиться на инфранизких частотах ($10^{-1} \div 10^{-3}$ с $^{-1}$ и ниже). Во-вторых, большинство металлов создает выпрямляющий контакт с ХСП b -типа, так что трудно обеспечить омический контакт к материалу. Образцы для измерения были получены методом последовательного вакуумного напыления на очищенную стеклянную подложку при комнатной температуре сначала нижнего электрода (Al, Sb), затем пленки селенида мышьяка толщиной (1.0 ÷ 1.4) мкм и верхнего электрода (Sb, Al). Площадь контакта составляла 0.3 см 2 . Сурьма создает омический контакт к As_2Se_3 . На контакте Al- As_2Se_3 образуется барьер Шоттки высотой 1.16 эВ [6]. Образцы имели типичные для диодов Шоттки вольт-амперные характеристики с коэффициентом выпрямления до 10^3 и большую кратность (до 10^5) фотоотклика при обратном смещении.

Зависимость дифференциальной емкости образцов от напряжения смещения измерялась в квазистатическом режиме по методике Куна [11], в которой фиксируется емкостная составляющая тока через образец $I_C = C(V)[dV(t)/dt]$, создаваемая медленно меняющимся треугольным напряжением $V(t)$ с периодом $T_C \simeq (10^1 \div 10^3)$ с. При постоянной скорости изменения напряжения $y = |dV/dt|$ емкостная составляющая тока пропорциональна дифференциальной емкости образца $C(V)$. Переменное треугольное напряжение создавалось генератором сигналов

специальной формы Г6-31; ток, усиленный электрометрическим усилителем, записывался на двухкоординатном самописце синхронно с разверткой $V(t)$. Период изменения напряжения развертки является тем параметром, от которого зависит глубина расположения по шкале энергии уровней локализованных состояний, дающих вклад в емкость барьера при данной температуре и напряжении смещения; от скорости развертки u величина емкости практически не зависит.

Анализ емкостных измерений справедлив в том случае, если постоянная времени диэлектрической релаксации $\tau_d = \rho \epsilon \epsilon_0$ в образце мала по сравнению с периодом изменения внешнего напряжения (здесь ρ и ϵ — удельное сопротивление и диэлектрическая проницаемость образца соответственно). Согласно [12], для селенида мышьяка $\tau_D = 2.4$ с при комнатной температуре, так что упомянутое условие было выполнено для всех актуальных значений параметров эксперимента.

Вольт-фарадные характеристики образцов $\text{Al-As}_2\text{Se}_3\text{-Sb}$ практически не зависели от того, напылялся алюминиевый электрод поверх слоя ХСП или наносился предварительно на стеклянную подложку. Так как в последнем случае можно ожидать присутствия окисной прослойки между электродом и ХСП, совпадение результатов измерений в обеих конфигурациях позволяет исключить предположение о заметном вкладе поверхностных состояний в величину измеряемой барьерной емкости.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характер изменения $C-V$ -характеристик в области обеднения для барьера $\text{Al-As}_2\text{Se}_3$ при повышении температуры образца иллюстрируется рис. 1 для минимальной частоты развертки 10^{-3} с $^{-1}$. Для двух температур (353 и 368 К) пунктиром показаны также характеристики для более высокой частоты $5 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$. Емкость барьера при фиксированной частоте быстро увеличивается с ростом температуры, стремясь к постоянному значению при наиболее высоких температурах

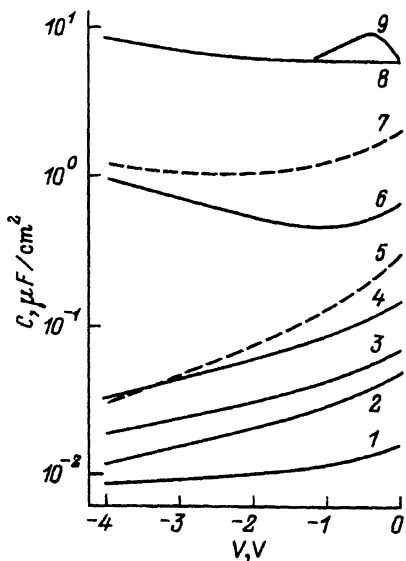


Рис. 1. $C-V$ -характеристики барьера Шоттки $\text{Al-As}_2\text{Se}_3$ в области обеднения при различных температурах T , К: 1 — 290, 2 — 308, 3 — 323, 4 — 338, 5, 6 — 353, 7, 8 — 368, 9 — 398 и периодах развертки T_C , с: 1-4, 6, 8, 9 — 10^3 , 5, 7 — $2 \cdot 10^2$.

(кривые 8,9). На частоте 10^{-3} с^{-1} при температурах ниже 353 К (кривая 6), а при более высоких частотах также и при этой температуре (кривая 5), емкость барьера с ростом обратного смещения, как правило, уменьшается вследствие расширения области пространственного заряда. Дальнейшее повышение температуры (или периода развертки) приводит к повышению емкости барьера при увеличении смещения в области глубокого обеднения (кривые 6-8 для 353 К при частоте развертки $f = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и 368 К, $f = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). Характеристика при 398 К (кривая 9) имеет максимум, появление которого обусловлено спадом емкости в сторону прямых смещений, когда при повышении температуры объемное сопротивление образца сравнивается с сопротивлением барьера [13].

Сильное изменение емкости барьера в зависимости от температуры и частоты внешнего напряжения обусловлено изменением граничной энергии E_w и указывает на вклад глубоких состояний в формирование емкости диода. С увеличением температуры или периода изменения внешнего напряжения емкость диода растет как за счет уменьшения ширины области пространственного заряда, примыкающей к барьеру, так и за счет роста отклика все более глубоких локализованных состояний. Близкие значения емкости диода при высокой температуре (368 и 398 К) свидетельствуют о насыщении объемного отклика, когда все локализованные состояния, расположенные по энергии между уровнем Ферми и вершиной барьера, участвуют в формировании емкости.

Изменение формы $C-V$ -характеристики с ростом температуры и периода развертки является, по-видимому, следствием особенностей в спектре $N(E)$. Согласно анализу Балберга [9], независимость или возрастание емкости барьера при росте отрицательного смещения указывает на присутствие на данном участке энергий либо постоянной, либо возрастающей (с удалением от проводящих состояний) плотности $N(E)$, соответственно. Другой важный результат Балберга состоит в том, что в условиях глубокого обеднения, т.е. при обратном смещении $V \geq E_g/2$ (E_g — ширина щели по подвижности) и в приближении «нулевой» частоты типовая зависимость $C^{-2}(V)$ должна быть прямолинейной независимо от конкретного вида распределения плотности локализованных состояний. Появление более крутого наклона на графике $C^{-2}(V)$ свидетельствует о том, что условие нулевой частоты в данном случае не достигнуто, т.е. имеются более глубокие состояния, которые не дают вклада в емкость на данной частоте.

Примеры $C-V$ -характеристик, перестроенных в координатах $C^{-2}(V)$ для областей низких и высоких температур (отмечавшихся в связи с рис. 1) показаны на рис. 2. В области низких температур (рис. 2,а) крутизна кривых сильно зависит от частоты и при больших смещениях зависимость $C^{-2}(V)$ резко возрастает. Это поведение характерно для случая, когда условие нулевой частоты при данной температуре не достигается даже для наибольшего периода развертки 10^3 с . Области промежуточного обеднения на кривых $C^{-2}(V)$ могут быть использованы для определения N_D^* (ω, T) и затем $N(E)$ согласно формуле (4).

В области высоких температур (рис. 2,б) при частотах $2 \cdot 10^{-2}$ и 10^{-1} с^{-1} (кривые 1 и 2) ход зависимостей $C^{-2}(V)$ подобен наблюда-

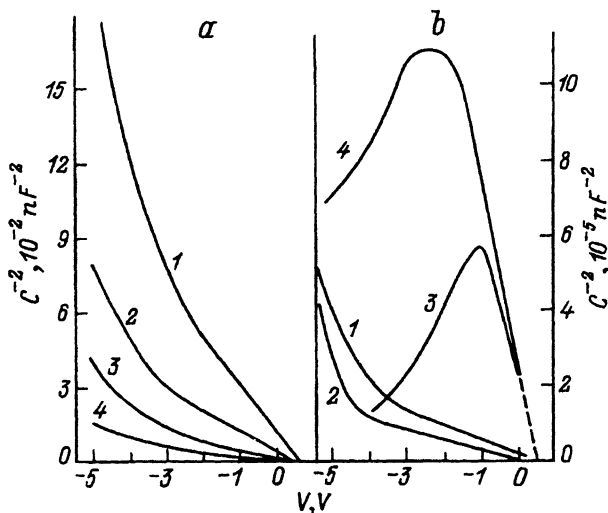


Рис. 2. Примеры зависимостей $C^{-2}(V)$.

(а) $T = 338$ К, частота развертки, f , c^{-1} : 1 — 10^{-1} , 2 — $2 \cdot 10^{-2}$, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$, 4 — 10^{-3} .
 (б) T , К: 1-3 — 353, 4 — 378; f , c^{-1} : 1 — 10^{-1} , 2 — $2 \cdot 10^{-2}$, 3 — 10^{-3} , 4 — $5 \cdot 10^{-3}$.

емым при низких температурах, однако при более низких частотах (рис. 2, б, кривые 3, 4) зависимости $C^{-2}(V)$ приобретают вид кривых с максимумом. Согласно [9], такой вид получают зависимости $C^{-2}(V)$, когда емкость барьера в данном диапазоне энергий определяется квазинепрерывным распределением плотности состояний, в котором $N(E)$ увеличивается к середине щели. Наклон начального прямолинейного участка может быть, как правило, использован для определения N_D^* согласно (1). Наконец, при наиболее высоких температурах и периодах развертки емкость барьера почти перестает зависеть от напряжения смещения, что указывает на участок однородного распределения плотности состояний в данном интервале энергий, при этом $C = [\epsilon\epsilon\epsilon_0 N(E)]^{1/2}$. Таким образом, судя по характеру изменения кривых $C^{-2}(V)$ в высокотемпературной области, в распределении плотности состояний $N(E)$ существует особенность в виде пика или плеча вблизи 1.1 эВ выше проводящих состояний валентной зоны.

На рис. 3 результаты расчетов $N(E)$ из зависимостей $C^{-2}(V)$ при разных температурах и частотах (точки), а также значения однородной $N(E)$ (крестики) для случая $C = \text{const}(V)$ представлены вместе с некоторыми литературными данными, схематически показанными для сравнения. Как видно, общий спад $N(E)$ к середине запрещенной зоны согласуется с известными результатами, причем темп этого спада близок к значениям характеристической энергии, полученным в [6, 7]. Основными отличиями по сравнению с данными работы [6] являются значительно более высокие (\sim в 100 раз) значения плотности состояний, отсутствие глубокого минимума при 0.9 эВ¹ и об-

¹ Этот минимум в работе [8] появляется на стыке применения двух методов определения $N(E)$.

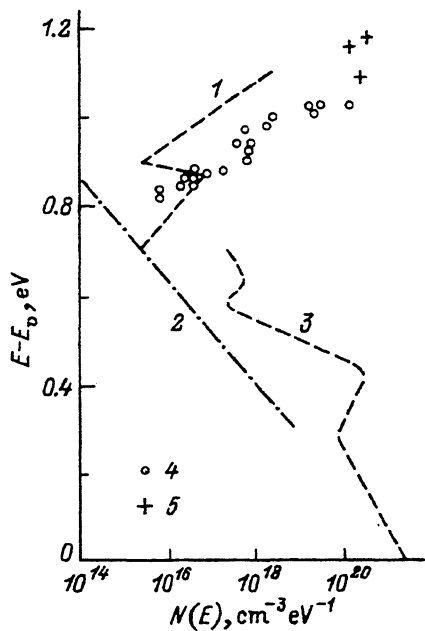


Рис. 3. Схема распределения плотности локализованных состояний в щели As_2Se_3 по данным работ 1 — [6], 2 — [2], 3 — [5], 4, 5 — результаты настоящей работы.

наружение пика (или плеча) $N(E)$ с высокой плотностью состояний около $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ между 1.05 и 1.15 эВ. Вблизи этой энергии ранее при исследовании спектров фотопроводимости стекол As_2Se_3 при 300 К в циклах «отжиг-засветка» [8] было обнаружено широкое распределение метастабильных локализованных состояний с максимумом $(1.15 \pm 0.05) \text{ эВ}$. Этот максимум может быть обусловлен либо переходами из валентной зоны на уровень 1.15 эВ, либо с уровней 0.40 и 0.65 эВ в зону проводимости.

Оценка среднего значения плотности локализованных состояний в рассматриваемой области энергий может быть сделана также с использованием значения емкости барьера при нулевом смещении в пределе нулевой частоты, которой достигается при наибольших значениях температуры образца и периода развертки внешнего напряжения. Такая оценка, сделанная для разных образцов в предположении однородной плотности состояний $N(E)$, дает значения $(2 \div 9) 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$, что согласуется с величинами, показанными на рис. 3.

Таким образом, на основе измерений емкости области пространственного заряда барьера Шоттки $\text{Al-As}_2\text{Se}_3$ в зависимости от приложенного напряжения в режиме обеднения получена картина распределения плотности глубоких локализованных состояний в интервале 0.35 эВ выше уровня Ферми. Общий характер полученного распределения согласуется с известными представлениями [1-3] и подтверждает высокие значения плотности состояний в щели подвижности ХСП.

Список литературы

- [1] Yu.M. Galperin, V.G. Karpov, V.I. Kozub. Adv. Phys., **38**, 669 (1989).
- [2] D. Monroe, M.A. Kastner. Phys. Rev. B, **33**, 8881 (1986).
- [3] G.J. Adriaenssens. Phil. Mag., **B62**, 79 (1990).

- [4] M. Hamman, G.J. Adriaenssens, W. Grevendonk. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **18**, 2151 (1985).
- [5] R.P. Barclay, J.M. Marshall, C. Main. *J. Non-Cryst. Sol.*, **77-78**, 1269 (1985).
- [6] A.M. Andriesh, S.A. Malkov, V.I. Verlan, N.A. Gumenuk. *Phys. St. Sol. (b)*, **163**, k39 (1991).
- [7] Г.А. Бордовский, М.Р. Каничев. *ФТП*, **24**, 527 (1990).
- [8] R.P. Barclay, M. Sarr, J.L. Brebner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **97-98**, 687 (1987).
- [9] I. Balberg. *J. Appl. Phys.*, **58**, 2603 (1985).
- [10] I. Balberg, E. Gal. *J. Appl. Phys.*, **58**, 2617 (1985).
- [11] M. Khun. *Sol. St. Electron.*, **13**, 873 (1970).
- [12] P. Muller. *Phys. St. Sol. (a)*, **67**, 873 (1981).
- [13] D. Jousse, S. Deleonibus. *J. Appl. Phys.*, **54**, 4001 (1983).

Редактор Т.А. Полянская
