

КВАЗИСТАЦИОНАРНАЯ ЕМКОСТЬ КОНТАКТА МЕТАЛЛ— ХАЛЬКОГЕНИДНЫЙ СТЕКЛООБРАЗНЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК (Al—As₂Se₃)

А. А. Симашкевич, С. Д. Шутов

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы, 277028, Кишинев, Молдова
(Получена 7 июня 1993 г. Принята к печати 5 июля 1993 г.)

Экспериментально изучена дифференциальная емкость контактного барьера между металлом и халькогенидным стеклообразным полупроводником (Al—As₂Se₃) в области инфранизких частот ($10^{-1} \dots 10^{-3} \text{ с}^{-1}$) модулирующего напряжения и при температурах в интервале 290—400 К. Частотная и температурная зависимости емкости согласуются с представлением об участии в отклике на изменение внешнего напряжения все более глубоких локализованных состояний в квазизапрещенной зоне стеклообразного полупроводника. В приближении «нулевой частоты», достигаемом при наибольшем периоде внешнего напряжения и наивысшей температуре образца, выполнена оценка средней плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F) = (2 - 9) 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

1. Введение

Физические свойства и связанная с ними сфера применения халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) в значительной мере определяются высокой плотностью локализованных состояний, распределенных в широком интервале энергий в щели подвижности. Определение величины плотности этих состояний из ряда электрических и оптических измерений приводит к известным противоречиям принципиального характера [1, 2]. Емкостные методы спектроскопии локализованных состояний, включая спектроскопию на барьере Шоттки, при применении к неупорядоченным полупроводникам встречаются определенные трудности при выполнении и анализе эксперимента. Во-первых, время отклика глубоких состояний широкозонного полупроводника становится настолько большим, что измерение емкости приходится проводить на инфранизких частотах ($10^{-1} - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и ниже) по квазистатической методике. Во-вторых, большинство металлов создают запорный слой на контакте с ХСП (p-типа), так что трудно обеспечить тыловой омический контакт. Поэтому емкостные измерения выполнялись на структурах с двумя встречно включенными барьерами [3-5]; только в работе [6] тыловой контакт (SnO₂) не имел выпрямления. Наконец, не существует общепринятой методики анализа емкостных измерений в применении к неупорядоченным полупроводникам (см., например, [2]).

В настоящей работе приводятся результаты измерений частотной и температурной зависимостей емкости барьера на одиночном контакте алюминий—ХСП (As₂Se₃) при отсутствии внешнего смещения. Полученное при высокой температуре насыщение емкости позволяет подойти к пределу «нулевой» частоты и использовать его для оценки среднего значения плотности глубоких локализованных состояний вблизи уровня Ферми.

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы для измерений 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 была 0.3 см². Сурьма создает омический контакт к As₂Se₃ и при достаточно высоких полях в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом, обеспечивает инжекцию [7]. На контакте Al—As₂Se₃ образуется барьер Шоттки высотой 1.16 эВ [6], образцы имели типичные для диодов Шоттки вольт-амперные (с выпрямлением до 10³) и вольт-фарадные характеристики, большую кратность (до 10⁵) фотоотклика при обратном смещении.

Дифференциальная емкость образцов в квазистатическом режиме определялась по методике Куна [8], в которой измеряется емкостная составляющая тока через образец $I_c = C(V) [dV(t)/dt]$, создаваемая медленно меняющимся треугольным напряжением $V(t)$ периода T_c (10¹—10³ с). При постоянной скорости изменения напряжения $\alpha = dV/dt$ емкостная составляющая тока пропорциональна дифференциальной емкости образца $C(V)$. Переменное треугольное напряжение создавалось генератором сигналов Г6-31; ток, усиленный электрометрическим усилителем, записывался на карте двухкоординатного самописца синхронно с разверткой $V(t)$. Скорость развертки α можно было изменять как за счет изменения периода T_c , так и за счет амплитуды развертки. Этот последний фактор был использован в работах [4, 5] для получения очень малых скоростей развертки $\alpha \ll 6 \cdot 10^{-4}$ В/с. Для защиты от помех и термостатирования образец помещался в стальную камеру.

Значения емкости образца диода Шоттки при данной температуре определяются величиной периода изменения напряжения развертки и слабо зависят от скорости развертки. Это было проверено во всем исследованном диапазоне частот (рис. 1). Как и следовало ожидать, период изменения напряжения развертки (а не скорость его изменения) является тем параметром, от которого зависит энергетическая глубина локализованных состояний, дающих вклад в емкость барьера при данной температуре.

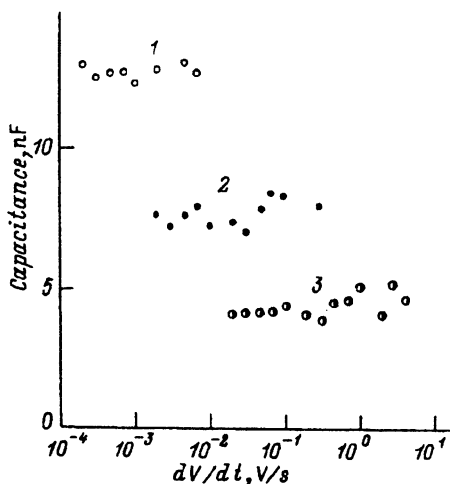


Рис. 1. Зависимость емкости барьера Al—As₂Se₃ от скорости изменения напряжения развертки при различных периодах развертки. T , с: 1 — 10³, 2 — 10², 3 — 10. Вариация $\alpha = |dV/dt|$ при заданном периоде получена за счет изменения амплитуды треугольного напряжения. Температура образца $T = 300$ К.

Анализ емкостных измерений справедлив в том случае, если постоянная времени диэлектрической релаксации $\tau_D = \rho \epsilon \epsilon_0$ образца мала по сравнению с периодом изменения внешнего напряжения (здесь ρ и ϵ — удельное сопротивление и диэлектрическая проницаемость образца соответственно). Согласно [9], для селенида мышьяка $\tau_D = 2.4$ с при комнатной температуре, так что упомянутое условие было выполнено для всех значений параметров эксперимента.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пространственный заряд в ХСП вблизи границы с металлом создается всеми состояниями, которые изменили свой заряд вследствие изгиба зон. Дифференциальная емкость барьера возникает вследствие модуляции занятости всех состояний вблизи уровня Ферми при изменении внешнего приложенного напряжения (см., например, [10]). Когда внешнее постоянное смещение отсутствует, уровень Ферми можно считать постоянным во всей области пространственного заряда вблизи контакта. Время термического высвобождения носителей заряда из локализованных состояний в зависимости от температуры T и энергетической глубины ловушки $E(x)$ по отношению к проводящим состояниям при E_v определяется формулой

$$\tau(x) = \tau_0 \exp [(E(x) - E_v)/kT], \quad (1)$$

где τ_0 — период фононных осцилляций ($\approx 10^{-12}$ с). Положение уровня Ферми по отношению к проводящим состояниям валентной зоны находится в пределах $E_F(w)$ в конце области пространственного заряда в объеме полупроводника ($x = w$) и $E_F(0) = e\varphi_b - E_v$ на границе ($x = 0$, $e\varphi_b$ — высота барьера). При заданной частоте модулирующего напряжения ν из условия $\nu\tau = 1$ получим пороговую энергию E_ν

$$E_\nu - E_v = kT \ln (\nu\tau_0)^{-1}. \quad (2)$$

Эта энергия отделяет состояния, которые дают вклад в емкость ($E > E_\nu$), от тех, которые не дают ($E < E_\nu$). При достаточно низкой частоте и высокой температуре все состояния, включая наиболее глубокие, станут давать вклад в емкость. В этом пределе нулевой частоты при однородной плотности состояний $N(E_F)$ выражение для емкости имеет вид

$$C_D = [e\epsilon\epsilon_0 N(E_F)]^{1/2}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона. Если $N(E_F)$ неоднородна по энергии, то величина $N(E_F)$ в формуле (3) дает среднее значение плотности состояний в интервале энергий между уровнем Ферми в объеме и вершиной барьера.

Таким образом, понижая частоту изменения внешнего напряжения и увеличивая температуру образца, необходимо выйти на насыщение значения емкости барьера без приложения напряжения смещения. Полученное в режиме насыщения значение емкости дает возможность определить величину $N(E_F)$ в приближении нулевой частоты.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости емкости барьера Al—As₂Se₃ от температуры (при различных частотах 10^{-3} — $5 \cdot 10^{-1}$ с⁻¹) и частоты изменения модулирующего напряжения (для различных температур в диапазоне 290—400 К). С ростом температуры или периода изменения внешнего напряжения величина емкости изменяется между двумя горизонтальными асимптотами — нижней и верхней. Низкотемпературное значение образуется без участия ло-

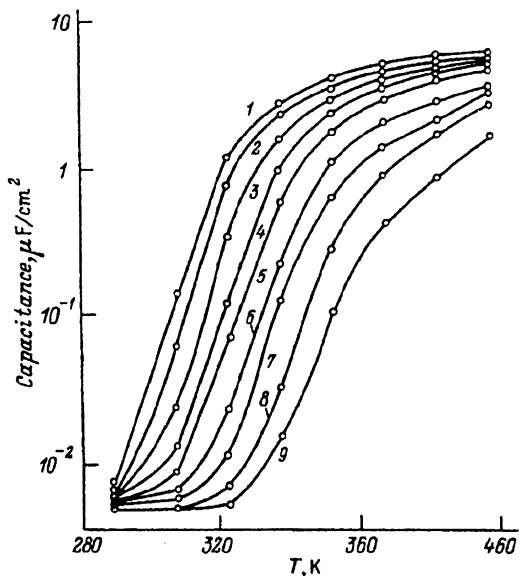


Рис. 2. Температурная зависимость барьерной емкости Al—As₂Se₃ на инфранизких частотах. $f, \text{с}^{-1}$: 1— 10^{-3} , 2— $2 \cdot 10^{-3}$, 3— $5 \cdot 10^{-3}$, 4— 10^{-2} , 5— $2 \cdot 10^{-2}$, 6— $5 \cdot 10^{-2}$, 7— 10^{-1} , 8— $2 \cdot 10^{-1}$, 9— $5 \cdot 10^{-1}$.

кализованных состояний и отвечает диэлектрической емкости, равной $C_I = \epsilon\epsilon_0/t$, где t —толщина пленки ХСП. Высокотемпературное значение соответствует участию в формировании емкости всех локализованных состояний, распределенных в энергетическом интервале между $E_F - E_v$ и $e\varphi_b$. Как видно из рис. 2 и 3, тенденция к выходу на верхнее асимптотическое значение емкости достигается

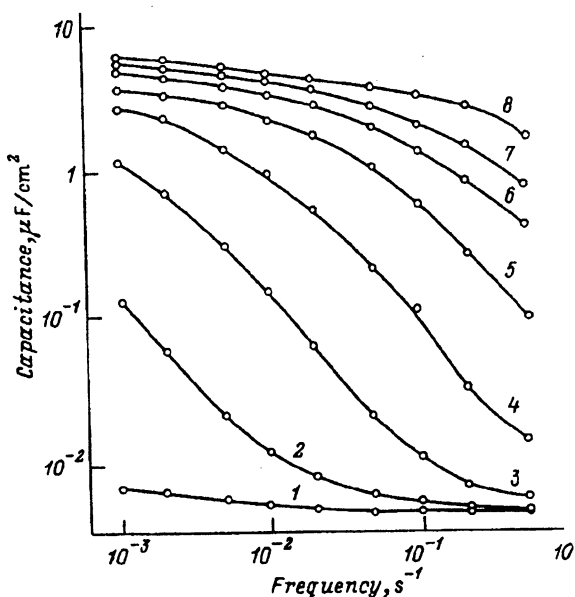


Рис. 3. Частотная зависимость барьерной емкости Al—As₂Se₃ при температурах $T, \text{К}$: 1—290, 2—308, 3—323, 4—338, 5—353, 6—368, 7—383, 8—398.

ется только при наиболее высоких температурах и периодах развертки внешнего напряжения. Хорошо видно, как по мере роста температуры и периода развертки, согласно формулам (1) и (2), происходит рост емкости диода за счет уменьшения ширины диэлектрической области, примыкающей к контакту, и рост отклика все более глубоких локализованных состояний. Можно заключить, что значение емкости барьера, отвечающее верхней асимптоте, соответствует приближению нулевой частоты и может быть использовано для нахождения среднего значения плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми с помощью формулы (3), которую удобно переписать в виде

$$N(E_F) = C_D^2 / eC_I t. \quad (4)$$

Здесь в качестве C_D используется значение емкости барьера у верхней асимптоты на температурной зависимости емкости (рис. 2) для частоты развертки 10^{-3} с^{-1} , а C_I — значение геометрической емкости конденсатора толщины t , отвечающее нижней асимптоте на рис. 2 и 3. Расчет по формуле (4) приводит к значениям $N(E_F) = (2-9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ для разных образцов. Значение диэлектрической постоянной пленки селенида мышьяка, найденное из величины C_I , равно 11, что согласуется с литературными данными ($10.8 [^9]$). Граничная энергия, отвечающая указанным частоте развертки и температуре, равна 1.19 эВ, что превышает полную высоту барьера $\text{Al}-\text{As}_2\text{Se}_3$, равную 1.16 эВ, и служит дополнительным подтверждением участия всех глубоких центров в формировании емкости.

Характеристики, подобные изображенным на рис. 2 и 3, получены для всех структур $\text{Al}-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Sb}$ независимо от того, напылялся алюминиевый электрод поверх слоя ХСП или наносился под слой ХСП на стеклянную подложку. Это позволяет исключить предположение о возможном влиянии тонкой прослойки окисла на нижнем алюминиевом электроде, искажающем результаты измерений емкости за счет вклада поверхностных зарядов.

Полученное значение плотности локализованных состояний находится в согласии с оценками, известными для ХСП из анализа данных по динамической электропроводности [11], согласно которым $N(E_F) = 10^{18}-10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Экстраполяция экспоненциальной зависимости $N(E)$, найденной для As_2Se_3 в работе [6], в сторону большей энергии (до 1.19 эВ) также дает для плотности состояний близкое значение $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Таким образом, с помощью емкостных измерений в приближении нулевой частоты получено подтверждение высоких значений плотности локализованных состояний в середине щели по подвижности стеклообразного полупроводника. Как известно, это обстоятельство лежит в основе объяснения «закрепления» уровня Ферми и невозможности равновесного легирования ХСП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Yu. M. Galperin, V. G. Karpov, V. I. Kozub. *Adv. Phys.*, **38**, 669 (1980).
- [2] В. А. Лигачев, В. А. Филиков. *ФТП*, **25**, 133 (1991).
- [3] А. А. Simashkevich, S. D. Shutov. *Phys. St. Sol. (a)*, **84**, 343 (1984).
- [4] Г. А. Бордовский, М. Р. Каничев, В. М. Любин. *ФТП*, **23**, 616 (1989).
- [5] Г. А. Бордовский, М. Р. Каничев. *ФТП*, **24**, 527 (1990).
- [6] А. M. Anderiesh, S. A. Malkov, V. I. Verlan, N. A. Gumenuk. *Phys. St. Sol. (b)*, **163**, K39 (1991).
- [7] В. М. Любин, В. С. Майдзинский. *ФТП*, **3**, 1675 (1968).
- [8] M. Kuhn. *Sol. St. Electron.*, **13**, 873 (1970).
- [9] P. Müller. *Phys. St. Sol. (a)*, **67**, 11 (1981).
- [10] D. Jousse, S. Deleonibus. *J. Appl. Phys.*, **54**, 4001 (1982).
- [11] П. Нагельс. *Аморфные полупроводники*. Под ред. М. Бродски, 193. М. (1982).