

Релаксация фотоемкости в аморфных пленках As_2Se_3

© И.А. Васильев, С.Д. Шутов

Институт прикладной физики Академии наук Молдавии,
2028 Кишинев, Молдавия

(Получена 15 сентября 1998 г. Принята к печати 23 ноября 1998 г.)

В релаксации фотоемкости пленок $a-As_2Se_3$ обнаружены быстрая и медленная компоненты. Они приводят к двум спектрам плотности и сечений поглощения глубоких состояний, различающихся порогами и величиной. Быстрая компонента релаксации связывается с фотоэмиссией дырки с центра D^+ ; обсуждается возможная природа медленной компоненты.

Характеристики глубоких центров (D^+, D^-) в стеклообразном As_2Se_3 исследовались главным образом на массивных образцах спектроскопическими методами (фотопроводимость, фотолюминесценция, фотоиндуцированное поглощение, колебательные моды, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)), позволяющими получить достаточно полную картину энергетического спектра глубоких уровней [1,2]. Ситуация в аморфных пленках As_2Se_3 менее ясна. В значительной мере это обусловлено трудностями применения указанных методов к исследованию тонких пленок. В этом случае можно применить фотоемкостную спектроскопию [3], хотя, ввиду большого времени максвелловской релаксации в $a-As_2Se_3$ (порядка 2.4 с при 300 К), она требует проведения измерений на инфранизких частотах. В настоящем сообщении впервые приводятся результаты исследования релаксации фотоемкости на барьере $Al/a-As_2Se_3$ с целью определения спектров плотности и сечений поглощения глубоких состояний в щели подвижности пленок $a-As_2Se_3$ вблизи комнатной температуры.

Образцы для исследования были приготовлены последовательным вакуумным распылением на холодную стеклянную подложку слоя сурьмы (омический контакт), пленки $a-As_2Se_3$ толщиной примерно 1 мкм и полупрозрачного алюминиевого электрода площадью 0.3 см^2 . На контакте $Al/a-As_2Se_3$ формировался барьер Шоттки высотой 1.16 эВ [4]. Емкость барьера измерялась в диапазоне частот $10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$ Гц по гистерезису тока смещения квазистатическим методом [4,5]. При освещении образца монохроматическим светом ($\Delta\lambda \cong 20 \text{ нм}$) с энергией кванта $h\nu = 0.83 \div 1.82$ эВ фотоэмиттированные из предварительно заполненных неравновесных глубоких состояний в валентную зону дырки дрейфуют из слоя обеднения, что повышает отрицательный пространственный заряд и проявляется в увеличении емкости [3].

На рис. 1 представлены зависимости приращения квадрата фотоемкости $\Delta C^2 = C_{ph}^2 - C_d^2$ от времени t при различных значениях $h\nu$; C_d и C_{ph} — определяемые на опыте значения емкости барьера в темноте и на свету при напряжении обратного смещения 0.2 В. Они могут быть

описаны с помощью двух экспонент в разложении вида

$$\Delta C^2(t) = \sum_{i=1}^2 \Delta C_{si}^2 [1 - \exp(-t/\tau_i)], \quad (1)$$

где $i = 1$ отвечает медленной компоненте релаксации и $i = 2$ — быстрой. Здесь ΔC_{si}^2 — стационарное значение приращения квадрата фотоемкости при $t \rightarrow \infty$, τ_i — характерное время релаксации. Представление экспериментальных данных (символы на рис. 1) в виде разложения (1) показано на рисунке сплошными линиями. При высоких энергиях кванта ($h\nu \geq 1.51$ эВ) (рис. 1, б) в зависимости $\Delta C^2(t)$ присутствуют обе компоненты соотношения (1). С уменьшением $h\nu$ доля быстрой компоненты падает и при энергиях $1.51 \div 1.29$ эВ релаксация описывается только медленной компонентой (рис. 1, а, кривая 7). При еще меньших энергиях ($h\nu < 1.29$ эВ) (рис. 1, а) в заданном интервале времени t виден только начальный участок релаксации (рис. 1, а, штриховые прямые). Для дальнейшего анализа принимается, что раз-

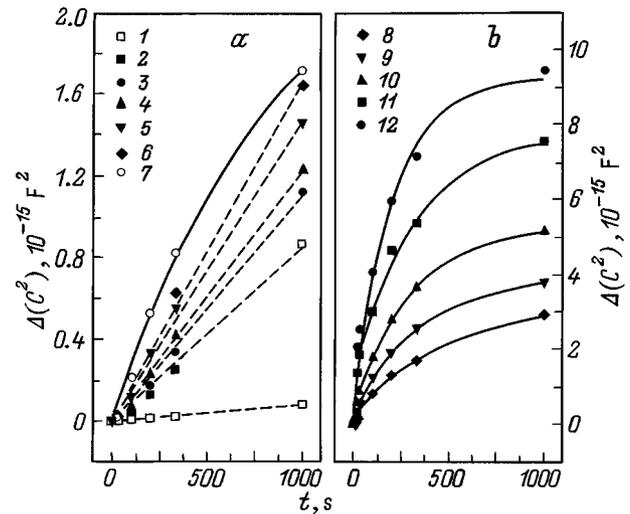


Рис. 1. Релаксация фотоемкости $\Delta C^2(t)$ при $T = 289 \text{ К}$ и напряжении обратного смещения 0.2 В. Кривая 1 соответствует релаксации темновой емкости; значения энергии кванта $h\nu$, эВ: 2 — 0.886, 3 — 1.03, 4 — 1.13, 5 — 1.24, 6 — 1.29, 7 — 1.38, 8 — 1.55, 9 — 1.59, 10 — 1.63, 11 — 1.72, 12 — 1.77. Сплошные линии — результат наилучшей подгонки зависимости $\Delta C^2(t)$ с помощью одной (а) и двух (б) экспонент в выражении (1).

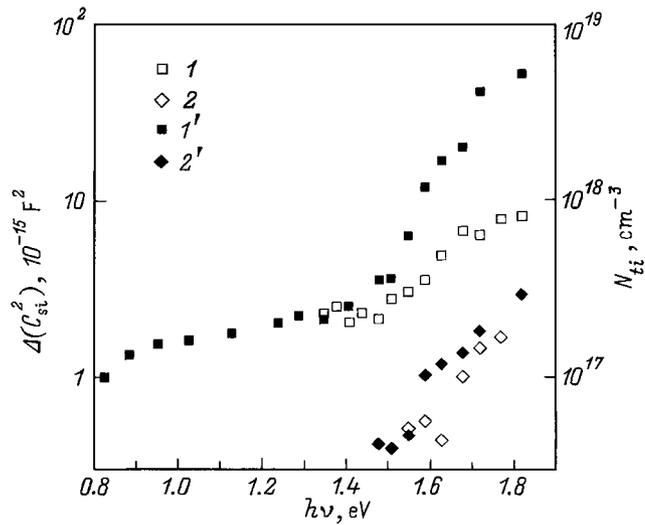


Рис. 2. Спектральные зависимости стационарного значения приращения квадрата фотоемкости ΔC_{si}^2 для медленной ($i = 1$, кривые 1, 1') и быстрой ($i = 2$, кривые 2, 2') компонент релаксации; температура T , К: 1, 2 — 289, 1', 2' — 315.

ложение (1) характеризует процесс фотоэмиссии дырок, так как релаксация темновой емкости (кривая 1) имеет существенно большую постоянную времени. Параметры процесса фотоэмиссии ΔC_{si}^2 и τ_i определяются плотностью возбуждаемых светом состояний N_{ii} и сечением поглощения σ_i^0 при энергии кванта $h\nu$ [3]:

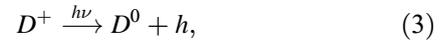
$$\Delta C_{si}^2 \propto N_{ii}, \quad \tau_i^{-1} = \Phi \sigma_i^0, \quad (2)$$

где Φ — плотность светового потока, падающего на образец.

На рис. 2 представлены спектры стационарных значений ΔC_{si}^2 для медленной (кривые 1 и 1') и быстрой (2 и 2') компонент релаксации фотоемкости при температурах 289 и 315 К. Быстрая компонента наблюдается при энергиях $h\nu \geq 1.51$ эВ; этой же энергии в спектре медленной компоненты отвечает переход от более пологого низкоэнергетического участка спектра (определяемого в релаксации только при повышенной температуре, кривая 1') к более крутому. Оценка верхнего предела концентрации возбуждаемых светом состояний по формуле (2) дана на правой шкале рисунка. Видно, что во всем спектральном диапазоне $N_{11} > N_{12}$.

На рис. 3 показаны спектры сечений поглощения, рассчитанные по соотношениям (2) из постоянных времени релаксации для обеих компонент и при тех же температурах. Для $T = 289$ К экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах Луковского $(\sigma_i^0)^{2/3}(h\nu)^2 = f(h\nu)$ (см. вставку на рис. 3). Значения порогов 1.3 и 1.5 эВ и особенно величин сечений поглощения двух компонент значительно отличаются (величины сечений — более чем в 30 раз). Повышение температуры до 315 К позволяет выявить очень малое ($\leq 10^{-18}$ см²) сечение σ_1^0 медленной компоненты в области энергий 0.8 ÷ 1.3 эВ.

Из приведенных данных следует, что в спектрах стационарного значения приращения квадрата фотоемкости и сечения поглощения наблюдаются особенности, обусловленные состояниями по крайней мере двух различных глубоких центров, уровни энергии которых расположены в верхней половине запрещенной зоны полупроводника. Согласно схеме уровней заряженных дефектов в α -As₂Se₃, обобщенной в работах [1,2], в актуальной области энергий кванта находятся уровни A^+ и $O^+(O^-)$, отстоящие от потолка валентной зоны на 1.4 и 0.8(0.9) эВ соответственно. Этим уровням отвечают два процесса фотоэмиссии дырок в валентную зону:



Переход (3) рассматривался как причина хвоста в области слабого поглощения и низкоэнергетической фотопроводимости при выдвигении модели заряженных дефектов в работе [6]. Найденное в настоящей работе значение порога 1.51 эВ с учетом температурного сдвига ($\sim 2.4 \cdot 10^{-3}$ эВ·К⁻¹ [7]) согласуется с положением уровня A^+ , найденным по фотоэлектрическим измерениям на массивных образцах α -As₂Se₃ в [2]. Оценка концентрации ($\sim 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³), сечения поглощения ($\sim 10^{-16}$ см²) и характер его спектра типичны для глубоких центров в халькогенидных стеклах и подтверждаются данными низкотемпературных измерений индуцированного поглощения и ЭПР [1]. Отмеченные особенности позволяют с большой вероятностью приписать быструю компоненту релаксации фотоемкости переходам типа (3).

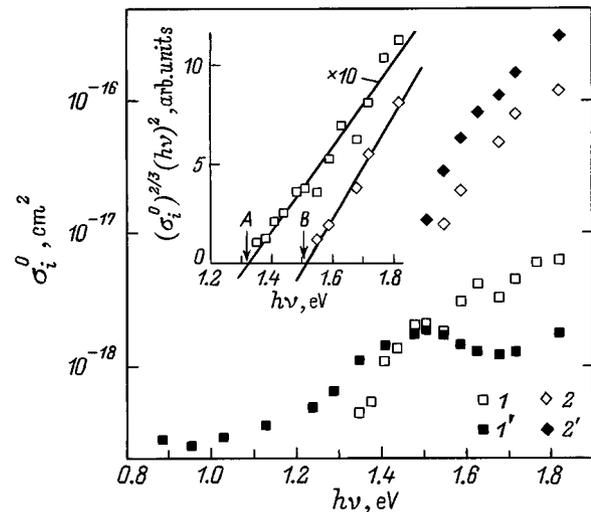


Рис. 3. Спектральные зависимости сечения поглощения σ_i^0 для медленной ($i = 1$, кривые 1, 1') и быстрой ($i = 2$, кривые 2, 2') компонент релаксации; температура T , К: 1, 2 — 289, 1', 2' — 315. На вставке — зависимости σ_i^0 от $h\nu$ для $T = 289$ К и $i = 1$ (кривая 1), $i = 2$ (кривая 2) в координатах Луковского. Стрелками указаны значения порогов зависимостей $(\sigma_i^0)^{2/3}(h\nu)^2 = f(h\nu)$ в эВ: А — 1.3, В — 1.5.

Идентификация второго, медленного процесса релаксации на рис. 2 и 3 вызывает определенные трудности. Участвующие в нем состояния имеют высокую концентрацию ($10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$), дают широкие, сильно зависящие от температуры спектры ΔC_1^2 и сечения поглощения σ_1^0 с аномально низким значением ($\lesssim 7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$). Вряд ли процесс (4) может нести ответственность за все своеобразие характеристик этих центров. Присутствие механизма поглощения с весьма малым сечением отмечалось и в более ранних исследованиях $a\text{-}As_2Se_3$ [6,8,9]. Авторы [10], анализируя кинетику фотоиндуцированного поглощения в широком интервале температур, обнаружили, что сечение поглощения для комнатной температуры увеличивается почти линейно от $2.5 \cdot 10^{-19}$ до $7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ в области $h\nu = 0.8 \div 1.4 \text{ эВ}$. Эти данные хорошо согласуются с нашими результатами (рис. 3, кривая 1'); как видно из рисунка, и выше энергии $h\nu = 1.4 \text{ эВ}$ сечение поглощения остается меньше $7 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$. В [10] было также показано, что наряду с состояниями заряженных дефектов в поглощении участвуют глубокие состояния хвостов проводящих зон, так как пороговая энергия спектра сечения поглощения описывается законом термализации ($E_p = kT \ln(\nu_0 t)$, $\nu_0 = 10^{-12} \text{ с}$). Это вводит в круг рассмотрения причин малой величины сечения ряд таких явлений, как корреляционный эффект [9], низкая квантовая эффективность [6], барьеры для захвата свободных носителей заряда, создаваемые кулоновским или электрон-фононным взаимодействием [10].

В подтверждение роли дефектов в медленном процессе релаксации укажем на аналогию в характере спектрального распределения плотности состояний N_{11} , оцененной в настоящей работе из ΔC_{si}^2 для As_2Se_3 (рис. 2) и из данных оптически индуцированного ЭПР в As_2S_3 [11]. В обоих случаях переход от пологой к более крутой зависимости $N_{11}(h\nu)$ происходит при энергии кванта, отвечающей началу урбаховского края поглощения. По данным ЭПР, пологий участок спектра обусловлен дефектами на атомах халькогена, тогда как крутой участок связывается с образованием метастабильных парамагнитных состояний на атомах мышьяка.

Альтернативный вариант интерпретации малых сечений поглощения основывается на учете возможности существования в пленках $a\text{-}As_2Se_3$ высокой концентрации так называемых близких пар дефектов с переменной валентностью (D^+D^-) [1]. Оптическое возбуждение дырки в валентную зону в этом случае происходит либо непосредственно, либо в двухступенчатом процессе, когда сначала происходит оптический переход внутри пары и затем термический выброс дырки. Вероятность процесса ограничивается второй ступенью и может быть достаточно малой. На присутствие этапа термического возбуждения указывает сильная температурная зависимость медленной компоненты релаксации.

Список литературы

- [1] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цендина (СПб., Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1996).
- [2] G.J. Adriaenssens. *Phil. Mag. B*, **62**, 79 (1990).
- [3] Л.С. Берман, А.А. Лебедев. *Ёмкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках* (Л., Наука, 1981).
- [4] S.D. Shutov, A.A. Simashkevich. *J. Non-Cryst. Sol.*, **176**, 253 (1994).
- [5] M. Kuhn. *Sol. St. Electron.*, **13**, 873 (1970).
- [6] R.A. Street. *Phys. Rev. B*, **17**, 3984 (1978).
- [7] G.J. Adriaenssens, M. Hammam, H. Michiel, J.M. Marshall. *Sol. St. Commun.*, **45**, 465 (1983).
- [8] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. *Phys. Rev. B*, **15**, 2278 (1977).
- [9] J. Tauc, A. Menth. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 569 (1972).
- [10] D. Monroe, M.A. Kastner. *Physica of Disordered Materials* (N.Y.–London, 1985) p. 553.
- [11] J.A. Freitas, Jr., U. Strom, S.G. Bishop. *Phys. Rev. B*, **35**, 7780 (1987).

Редактор Т.А. Полянская

Photocapacitance relaxation in amorphous As_2Se_3 films

I.A. Vasiliev, S.D. Shutov

Institut of Applied Physics,
Moldavian Academy of Sciences
2028 Kishinev, Moldavia

Abstract Fast and slow components of photocapacitance relaxation have been observed in $a\text{-}As_2Se_3$ films. These components indicate the existence of two deep-state spectra with different thresholds and values of density and absorption cross-section. The fast component is associated with the hole photoemission from the D^+ centers. The possible nature of the slow component is being discussed.

Fax: (0422) 738149