

Исследование оптического поглощения тонких пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ методом фотоемкостной спектроскопии

© И.А. Васильев, С.Д. Шутов

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
2028 Кишинев, Молдавия

(Получена 6 марта 1997 г. Принята к печати 2 октября 1997 г.)

Метод фотоемкостной спектроскопии впервые применен для исследования оптического поглощения пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ в области энергий фотонов, меньших оптической ширины запрещенной зоны. В интервале энергий 0.83–1.94 эВ получен спектр фотоемкости, анализ которого используется для характеристики плотности локализованных состояний в хвосте валентной зоны и на глубоких состояниях заряженных дефектов. Показано влияние старения и засветки пленки на уровень оптического поглощения глубокими центрами.

1. Введение

Оптическое поглощение термически напыленных пленок халькогенидных стекол (ХС) в области энергий фотонов $h\nu$, меньших оптической ширины запрещенной зоны E_{g0} , мало изучено. В то же время именно в области энергий $h\nu < E_{g0}$ оптическое поглощение определяет оптоэлектронные качества пленки, зависящие от степени ее разупорядочения, дефектности и наличия примеси. Измерения оптического пропускания дают информацию в ограниченной области энергий вблизи края поглощения. В области меньших энергий обычно применяется фотоэлектрическая спектроскопия, однако ее чувствительность недостаточна для выявления и исследования структуры спектров слабого поглощения. Для решения этой задачи целесообразно использовать метод фотоемкостной спектроскопии, которой успешно применялся для исследования тонкопленочных образцов $a\text{-Si:H}$ [1].

Стеклообразный As_2Se_3 является известным представителем ХС, результаты исследования которого отражают противоречивую картину спектра локализованных состояний, участвующих в оптических переходах. Так, группа методов, основанных на измерениях транспорта неравновесных носителей заряда, свидетельствует о широком и квазинепрерывном распределении локализованных состояний, в то время как методы, контролируемые оптические переходы (фотовозбуждение, люминесценция), указывают на существование квазидискретных энергетических уровней, связанных с центрами собственных дефектов или примеси. Эти противоречия носят принципиальный характер, так что для выбора модели системы дефектов необходимы дополнительные экспериментальные данные [2,3].

В настоящей работе с целью исследования оптического поглощения в области энергий $h\nu < E_{g0}$ и определения параметров глубоких центров в пленках $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ впервые применен метод фотоемкостной спектроскопии. В широком интервале энергий фотонов (0.83–1.94 эВ, т.е., приблизительно от $E_{g0}/2$ до E_{g0}) получен спектр фотоемкости, который подобно оптическому поглощению, определяется переходами электронов между локализованными состояниями в щели подвижности и де-

локализованными состояниями в проводящих зонах, и позволяет выделить область энергий, связанную с поглощением на дефекте. В длинноволновой области спектра метод позволяет обнаружить изменения, обусловленные структурной релаксацией и засветкой пленки.

2. Методика эксперимента

Фотоемкостная спектроскопия глубоких состояний основана на измерении релаксации во времени барьерной емкости диода в результате освещения светом с энергией фотонов $h\nu < E_{g0}$. Оптическое опустошение заполненных состояний в обедненной области диода сопровождается возрастанием барьерной емкости. В линейном приближении на начальном этапе релаксации зависимость сигнала фотоемкости от времени имеет вид [4]

$$\Delta(C^2) = C_\phi^2 - C_d^2 = \alpha^c B \phi t. \quad (1)$$

Здесь C_ϕ и C_d — значения емкости в момент времени t на свету и в темноте, ϕ — плотность потока падающих фотонов и $B = \epsilon\epsilon_0 A^2 q / [2(V + V_{bi})]$ — константа, определяемая параметрами барьера ($\epsilon\epsilon_0$ — диэлектрическая проницаемость, A — площадь контакта, q — заряд электрона, V — приложенное напряжение смещения и V_{bi} — изгиб зон). Коэффициент пропорциональности α^c имеет физический смысл и размерность коэффициента поглощения. Его величина определяется оптическими переходами электронов, приводящими к изменению заряда в обедненной области диода и не учитывает нефотоактивные оптические потери.

Измерения релаксации фотоемкости проводились при комнатной температуре на поверхностно-барьерных диодах $\text{Al}/a\text{-As}_2\text{Se}_3$, полученных последовательным термическим напылением в вакууме на стеклянную подложку нижнего электрода (сурьмы), пленки As_2Se_3 толщиной 1.2 мкм и полупрозрачной пленки алюминия с площадью контакта 0.3 см². При этом сурьма создавала омический контакт, а на границе раздела $\text{Al}/a\text{-As}_2\text{Se}_3$ формировался потенциальный барьер высотой ≈ 1.16 эВ.

Релаксация емкости измерялась в темноте и на свету квазистатическим $C-V$ -методом, описанным ранее в

работе [5], путем регистрации тока смещения, возникающего при подаче на обратно смещенный диод импульсов напряжения треугольной формы. Длительность τ задаваемых импульсов выбиралась из условия $\tau > \tau_D$, где τ_D — время максвелловской релаксации ($\tau_D = 2.4$ с для As_2Se_3 при 300 К). Перед началом измерений диоды выдерживались в темноте при нулевом смещении до установления стационарного значения емкости. Во избежание индуцирования метастабильных состояний измерения проводились при сканировании спектра от меньших энергий фотона к большим. Оптическое возбуждение от монохроматора SPM-2 ($\phi = 10^{14} - 10^{16}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$) включалось одновременно с подачей импульса обратного напряжения. Значения коэффициента поглощения α^c рассчитывались, согласно (1), по начальной скорости релаксации для серии энергий фотонов в интервале $h\nu = 0.83 - 1.94$ эВ и использовались для построения результирующего спектра поглощения $\alpha^c(h\nu)$. Ввиду некоторых различий в фактических значениях величины ϕ (возникающих главным образом из-за потерь света на алюминиевом электроде) спектры $\alpha^c(h\nu)$ для различных образцов оказывались смещенными друг относительно друга по оси α^c . Поэтому для сопоставления полученных спектров они нормировались на величину коэффициента поглощения α^c при энергии $h\nu = 1.76$ эВ, соответствующей величине E_{g0} при комнатной температуре: $\alpha_r^c = \alpha^c(h\nu) / \alpha^c(1.76 \text{ эВ})$. При этой энергии значения α^c для разных образцов не должны различаться, так как определяются одним и тем же вкладом доминирующих межзонных оптических переходов.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектральные зависимости коэффициента поглощения α_r^c , измеренного методом фотоемкостной спектроскопии, представлены на рис. 1 для свежей пленки (кривая 1), образца, хранившегося более года при обычных условиях (кривая 2), и для этого же образца, предварительно облученного сильнопоглощаемым светом (интенсивность ≈ 0.1 мВт/см 2 , $h\nu = 1.8$ эВ, 30 минут, кривая 3). Для сравнения на рисунке приведены: спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ в области энергий 1.6–1.8 эВ, полученная из измерений оптического пропускания в работе [6] (сплошная линия на рисунке); спектральная зависимость индуцированного поглощения пленок $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ в области 0.85–1.4 эВ, при $T = 300$ К, из работы [7] (пунктир).

Коэффициент оптического поглощения α_r^c изменяется в широком интервале и приблизительно соответствует оптическим переходам с энергиями от $E_{g0}/2$ до E_{g0} для $a\text{-As}_2\text{Se}_3$. На спектрах видны три характерные области A, B и C [8]. Область A отвечает краевому поглощению и определяет величину $E_{g0} = 1.76$ эВ. В области B α_r^c изменяется с энергией фотона $h\nu$ по экспоненциальному закону $\alpha_r^c \propto \exp(h\nu/E_c)$, с характерной энергией

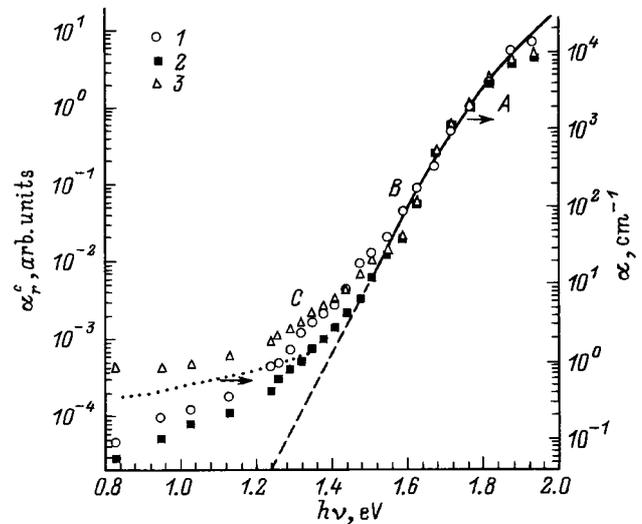


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α_r^c для свежей пленки $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ (1), для образца, хранившегося более года при обычных условиях (2), и для образца, предварительно облученного сильнопоглощаемым светом (3). Литературные данные для зависимостей коэффициента поглощения α представлены сплошной линией [6] и пунктиром [7]. Штриховая линия — экстраполяция экспоненциального хвоста краевого поглощения. Значения α_r^c рассчитаны из фотоемкостных измерений при периоде развертки 50 с и обратном смещении 0.8 В. $T = 300$ К.

$E_c \approx 0.047$ эВ (штриховая линия на рисунке). Видно, что в этой области (называемой также краем Урбаха) спектральные зависимости $\alpha_r^c(h\nu)$ хорошо согласуются между собой и данными работы [6]. Поглощение в данной области обычно связывают с оптическими переходами между локализованными состояниями в хвостах проводящих зон, плотность которых экспоненциально падает с энергией. Можно предположить, что в $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ основной вклад в край Урбаха дает более широкий хвост валентной зоны, так как характерная энергия его спада, определенная из измерений нестационарных [9] и модулированных [10] фототоков, совпадает с найденной выше величиной E_c [6].

Наиболее интересны данные в области C на рис. 1. Поглощение в этой области обусловлено оптическими переходами с участием глубоких локализованных состояний, порожденных собственными дефектами и примесями [8]. Коэффициент поглощения в области C значительно превышает уровень, ожидаемый из экстраполяции экспоненциальной части B (штриховая прямая), уменьшается при старении пленки (кривая 2) и увеличивается под влиянием предварительного облучения (кривая 3), что может указывать на присутствие метастабильных состояний.

Имеющаяся в литературе информация об энергии оптических переходов на рассматриваемом участке и об энергетическом положении участвующих в них уровней достаточно противоречива [2]. Оптический переход при

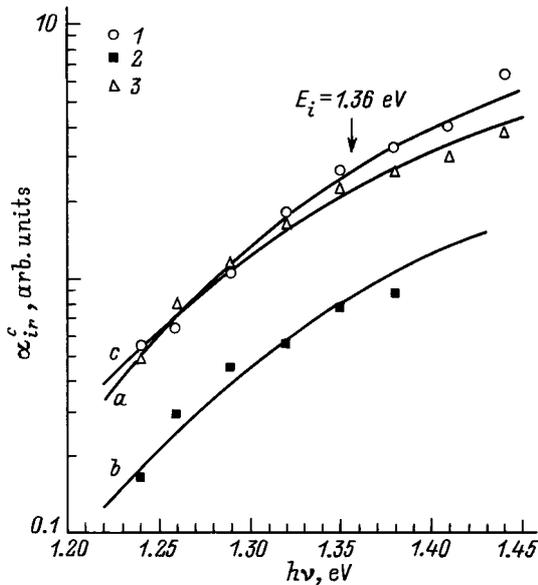


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α_{ir}^c , полученные вычитанием из кривых рис. 1 постоянно уровня поглощения ниже 1.13 эВ и экстраполированных значений экспоненциального хвоста. Цифры соответствуют обозначениям, указанным на рис. 1. Сплошные линии *a*, *b* и *c* — расчет по формуле (2) при $E_i = 1.36$ эВ и Γ , эВ: *a* — 0.098, *b* — 0.104 и *c* — 0.11.

1.4 эВ проявляется в виде плеча на спектрах фототока неотожженных массивных образцов, однако отсутствует в пленках (даже толстых, до 30 мкм); поглощение в области плеча увеличивается при наличии кислорода в стекле [11], а его положение сдвигается к большим энергиям (от 1.4 до 1.6 эВ) при отклонении от стехиометрии в сторону увеличения содержания мышьяка (до 60 ат%) [12]. Спектральное положение плеча при 1.4 эВ находит подтверждение в спектрах оптического гашения индуцированного поглощения (порог при 1.42 эВ) [11] и квантового выхода фототока [13]. Другой оптический переход проявляется на спектрах фототока в виде широкой полосы с максимумом при 1.15 эВ [14]; причем величина фототока вблизи этого максимума изменяется в циклах засветка–отжиг, что указывает на метастабильный характер участвующих в поглощении дефектов. Уровень 1.15 эВ проявляется так же как рекомбинационный центр донорного типа в температурной зависимости стационарной фотопроводимости [2]. В работе [15] благодаря применению высокочувствительной методики и графического дифференцирования в спектрах фототока пленок As_2Se_3 удалось выделить обе упомянутые выше полосы при 1.4 и 1.1 эВ. Кроме указанных, отмечается оптический переход с энергией 1.6 эВ, проявляющийся в виде слабой особенности на спектрах фототока [2].

На рис. 2 в рассматриваемой области энергий экспериментальными точками представлена зависимость коэффициента поглощения α_{ir}^c , обусловленного оптическими

переходами с участием глубоких уровней. Она выделена путем вычитания из кривых рис. 1 почти постоянного уровня поглощения ниже 1.13 эВ и экстраполированных значений экспоненциального хвоста (штриховая прямая). Сплошными линиями на рис. 2 показаны модельные расчеты коэффициента поглощения α_{ir}^c , связанного с оптическими переходами между уровнями дефекта с плотностью состояний в форме гауссиана полушириной Γ при энергии E_i и параболическим краем проводящей зоны [16]:

$$\alpha_{ir}^c \propto (h\nu)^{-1} \int_0^{\infty} \sqrt{E} \exp \left[-\frac{(E_1 + E - h\nu)^2}{2\Gamma^2} \right] dE. \quad (2)$$

Наилучшее соответствие расчетных кривых с экспериментальными данными достигается при $E_i = 1.36$ эВ, одинаковом для всех кривых, и параметре $\Gamma \approx 0.1$ эВ. Таким образом, в спектре поглощения, полученном из фотоэмиссионных измерений на пленках, можно выделить область энергий, отвечающую оптическим переходам между зоной проводящих состояний и уровнем 1.36 эВ, в согласии с описанным выше спектроскопическими результатами. Поскольку в исследуемых диодах обедненная область формируется отрицательным объемным зарядом, увеличение емкости можно связать с оптическим возбуждением дырок с уровня дефектов в верхней половине запрещенной зоны (D^+) в валентную зону. Природа дефекта D^+ связывается со сверхкоординированным атомом As (P_4^+) [17], что согласуется с наблюдаемыми различиями в спектрах: в образцах подвергнутых длительному старению концентрация дефектов меньше ввиду химического упорядочения $As_4Se_4 \rightarrow As_2Se_3$, а в предварительно засвеченных образцах — больше вследствие фотоструктурных превращений.

Заметим, что исследования релаксации темновой емкости в диодах Al/*a*- As_2Se_3 [5], а также эксперименты по инжекционным токам [18] указывают на присутствие в щели подвижности полупроводника глубоких уровней с энергией термической ионизации ≈ 1.0 – 1.05 эВ. Можно предположить как и в [15], что это также уровни дефектов D^+ , а обнаруживаемое различие термической и оптической энергий ионизации (≈ 0.31 эВ) обусловлено сильным электрон-фононным взаимодействием, характерным для ХС.

Слабое почти постоянное поглощение при низких энергиях ($h\nu \leq 1.13$ эВ) в спектрах *a*- As_2Se_3 обычно наблюдается при низкой температуре (≈ 6 К) [19] и (или) при интенсивной оптической засветке [7], т.е. связано с возбуждением метастабильных состояний дефектов. Поскольку такое индуцированное поглощение всегда сопровождается появлением сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), метастабильным состояниям приписывается однократно занятое нейтральное состояние дефекта D^0 [17]. Спектры слабого поглощения на рис. 1 согласуются с данной интерпретацией, а также с приведенным выше анализом поглощения

на состояниях заряженных дефектов: полученная после засветки кривая 3 по характеру зависимости $\alpha_r^c(h\nu)$ близка к данным работы [7] (пунктирная линия). В то же время кривая 1 и 2 (рис. 1), полученные в близких к равновесию условиях без предварительной засветки образца, указывают на существование вклада в поглощение, не связанного с метастабильными дефектами. Слабое оптическое поглощение вблизи середины щели подвижности может быть обусловлено возбуждением термически равновесных носителей из состояний в хвостах проводящих зон. Анализ такого поглощения был проведен в работе [20] в связи с оценкой минимальной величины оптических потерь в ХС при температурах 240–400 К. Для актуального случая экспоненциального энергетического спектра ловушек расчет дает выход коэффициента поглощения на плато при энергиях фотонов около половины ширины запрещенной зоны.

4. Заключение

Фотоемкостная спектроскопия может быть использована для исследования спектров оптического поглощения аморфных пленок As_2Se_3 в области энергий фотонов, меньших оптической ширины запрещенной зоны. Полученные фотоемкостные спектры и их особенности характерны для оптических спектров поглощения ХС, известных благодаря применению сочетания других спектроскопических методов (фототок, ЭПР, люминесценция и т. п.). С помощью модельных расчетов оценена энергия оптической ионизации $E_i = 1.36$ эВ положительно заряженных дефектов D^+ . Разность энергий термической [5] и оптической ионизации (≈ 0.31 эВ) предположительно характеризует решеточную релаксацию дефекта. Показано, что оптическое поглощение в длинноволновой области спектра зависит от предыстории образца, что указывает на изменение плотности или степени заполнения глубоких локализованных состояний.

Список литературы

- [1] J.D. Cohen. Non-Cryst. Sol., **114**, 381 (1989).
- [2] G.J. Adriaenssens. Phil. Mag. B, **62**, 79 (1990).
- [3] R.P. Barclay. J. Phys.: Condens. Matter., **6**, 9721 (1994).
- [4] N.M. Johnson and D.K. Biegelsen. Phys. Rev. B, **31**, 4066 (1985).
- [5] S.D. Shutov, A.A. Simashkevich. J. Non-Cryst. Sol., **176**, 253 (1994).
- [6] S. Hosokawa, Y. Sakaguchi, H. Hissa, K. Tamura. J. Phys.: Condens. Matter., **3**, 6673 (1991).
- [7] В.А. Васильев, Б.Т. Коломиец, С.К. Павлов. Письма ЖТФ, **2**, 702 (1976).
- [8] D.L. Wood, J. Tauc. Phys. Rev. B, **5**, 3144 (1972).
- [9] J. Orenstein, M. Kastner, V. Vaninov. Phil. Mag. B, **46**, 23 (1982).
- [10] P. Brüggeman, C. Main, J. Berkin, S. Reinolds. Phil. Mag. B, **62**, 29 (1990).
- [11] M. Hammam, G.J. Adriaenssens, J. Dauwen, G. Seynhaeve, W. Grevendonk. J. Non-Cryst. Sol., **119**, 89 (1990).
- [12] M. Hammam, G.J. Adriaenssens, W. Grevendonk. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **18**, 2151 (1985).
- [13] D. Monroe, M. Kastner. J. Non-Cryst. Sol., **59/60**, 995 (1983).
- [14] R.P. Barclay, M. Sarr, J.L. Brebner. J. Non-Cryst. Sol., **97/98**, 687 (1987).
- [15] А.Ю. Попов, Л.Е. Стыс, Л.В. Цыбесков. ФТП, **21**, 2225 (1987).
- [16] W. Grevendonk, M. Verluyten, J. Dauwen, G.J. Adriaenssens, J. Bezemer. Phil. Mag. B, **61**, 393 (1990).
- [17] J. Robertson. Adv. Phys., **32**, 361 (1983).
- [18] Е.С. Вакаров, Л.Е. Стыс, М.Г. Фойгель, Л.В. Цыбесков. ФТП, **19**, 931 (1985).
- [19] S.G. Bishop, U. Strom, P.C. Taylor. Phys. Rev. B, **15**, 2278 (1977).
- [20] В.И. Архипов, Е.В. Емельянова. Высококист. вещества, № 6, 198 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

A study of sub-band-gap optical absorption in thin $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ films by photocapacitance spectroscopy

I.A. Vasiliev and S.D. Shutov

Institute of Applied Physics,
Academy of Sciences of Moldova,
2028 Kishinev, Moldova

Abstract Photocapacitance spectroscopy is applied for the first time to study sub-band-gap optical absorption in $a\text{-As}_2\text{Se}_3$ films. In the energy range from 0.83 eV to 1.94 eV the photocapacitance spectra have been obtained, the analysis of which is used to characterize the density of gap states in the valence band tail and at the deep charged defects. The effect of ageing and the light exposure on the optical absorption level, which is associated with the deep centres, is demonstrated.

Fax: (0422)738149(Shutov)

E-mail: iovu@optoel.moldova.su(Shutov)