

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ В СТЕКЛОБРАЗНОМ $\text{GeS}_{2,2}$ ПО ШУМОВОМУ СПЕКТРУ СИГНАЛА ОПТИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЯ

Э.Н.Воронков, С.А.Козюхин*, С.А.Хириш*

Московский энергетический институт
111250 Москва, Россия

*Институт общей неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН
117309 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 1997 г.

Обнаружено, что появление фотоиндуцированных центров в стеклообразном $\text{GeS}_{2,2}$ приводит к хаотическим изменениям сигнала в длинноволновой области спектра электропоглощения. Показано, что применение методов шумовой спектроскопии для обработки фотоиндуцированного сигнала позволяет определить энергетическое положение четырех уровней фотоиндуцированных центров, расположенных вблизи середины запрещенной зоны. Для объяснения положения уровней используется модель локализованных на дефектах электронно-дырочных пар.

PACS: 71.23.Cq, 78.30.Ly

В халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) передача энергии от возбужденной светом электронной подсистемы разупорядоченной матрице сопровождается возникновением фотоиндуцированных состояний, взаимодействие которых приводит к фотоструктурным превращениям и может явиться причиной фотоиндуцированной анизотропии [1], оптической нестабильности [2], формирования метастабильных кластеров и индуцированных светом фазовых переходов [3, 4]. В настоящее время уделяется большое внимание исследованию этих эффектов, что с прикладной точки зрения объясняется перспективностью ХСП как среды для реверсивной записи оптической информации. На основе этих материалов также возможно изготовление эффективных световодов, имеются экспериментальные результаты по управлению светом с помощью света. Вместе с тем, исследование фотоструктурных превращений в ХСП позволило продвинуться в решении ряда принципиальных вопросов физики неупорядоченных материалов, связанных с выяснением механизмов структурного самоупорядочения под влиянием внешних воздействий.

Непосредственным поводом для данной работы послужило стремление объяснить экспериментальные данные, полученные в [5], где было показано, что интенсивная засветка GeS_2 приводит к нестабильности спектра оптического электропоглощения в длинноволновой области, и было высказано предположение, что изменение сигнала электропоглощения отражает динамику фотоструктурных превращений. Поскольку фотоиндуцированный сигнал хаотически осциллирует со временем, он может рассматриваться как некоторый шум, обусловленный возникновением и распадом фотоиндуцированных дефектов. Соответственно, цель данной работы заключалась в том, чтобы, используя методы шумовой спектроскопии полупроводников, определить параметры энергетических уровней, принимающих участие в формировании дефектов.

В качестве материала был выбран $\text{GeS}_{2,2}$, поскольку в GeS_2 [3] была обнаружена оптическая бистабильность, интерпретированная в [4] как результат формирования суперструктуры. Некоторое увеличение содержания серы в

исследуемом составе объясняется стремлением сдвинуть край основного поглощения в длинноволновую область. Методика измерений подробно описана в [5].

На рис.1 показан спектр электропоглощения, кривая 1 соответствует измерениям при отсутствии интенсивной внешней засветки (спектр стабилен и хорошо воспроизводится), кривые 2 и 3 измерены соответственно через 30 и 40 мин после включения засветки. Как видно из рисунка, после включения засветки спектры становятся нестабильными.

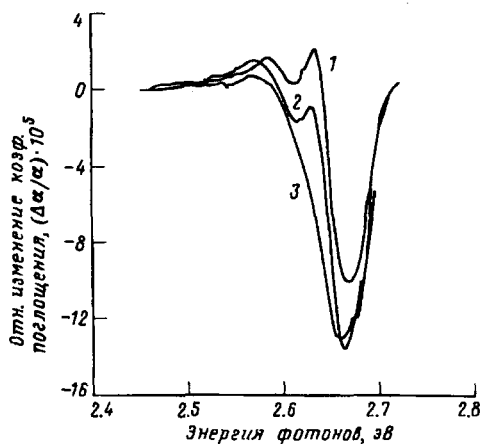


Рис.1. Кривые электропоглощения $\text{GeS}_{2.2}$, измеренные в последовательные моменты времени (1 - в начальный момент времени, 2 - через 30 мин, 3 - через 100 мин)

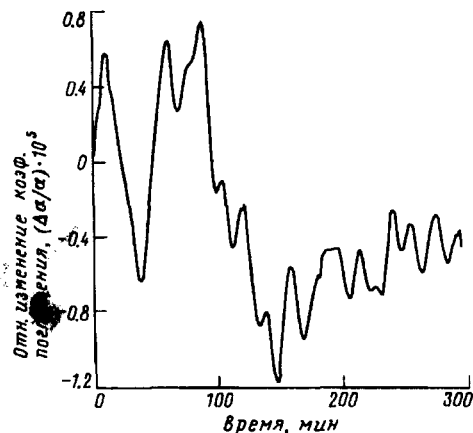


Рис.2. Флуктуации со временем сигнала электропоглощения

На рис.2 показано относительное изменение со временем сигнала электропоглощения на длине волны 472 нм. Изменения со временем сигнала на других длинах волн имели аналогичный характер: несколько медленных осцилляций в начальный момент и затем хаотические колебания вокруг некоторого медленно изменяющегося значения. Выключение возбуждающего света приводит к постепенному затуханию индуцированного светом сигнала и установлению стационарного спектра электропоглощения. Осцилляции, аналогичные показанным на рис.2, наблюдались в оптическом поглощении ХСП [2], однако их частота была примерно на порядок выше, что может быть связано с использованной в [2] высокой интенсивности лазерной засветки и имевшим место разогревом образца. Какие-либо параметры фотоиндуцированных центров по хаотически изменяющемуся сигналу оптического поглощения ни в [2], ни в более поздних работах не определялись.

На основании данных, представленных на рис.1 и 2, можно сделать следующие выводы: наблюдаемые изменения сигнала электропоглощения характеризуют изменение заселенности [6] уровней, расположенных в хвостах состояний в щели подвижности (ширина щели для исследуемого материала примерно 2.7эВ). Поскольку при интенсивной внешней засветке квазиуровни Ферми расположены вблизи краев щели подвижности, наблюдаемое изменение сигнала отражает кинетику изменения заселенности уровней, участвующих в оптических переходах. Последняя, в свою очередь, контролируется захватом на глубокие рекомбинационные центры. Таким образом, изменение заселенности

связано с формированием фотоиндуцированных рекомбинационных центров, поскольку процессы освобождения носителей заряда с мелких электронных уровней, расположенных в хвостах состояний, и их рекомбинация имеют характеристические времена, на несколько порядков меньше наблюдаемых в эксперименте.

Для того чтобы исследовать характер случайных флуктуаций электрооптического сигнала, был выполнен фурье-анализ зависимости, показанной на рис.2, соответствующий частотный спектр приведен на рис.3. Этот спектр хорошо описывается суперпозицией нескольких членов вида $A_i/(1 + \omega^2\tau_i^2)$, что свидетельствует о наличии нескольких центров, характеризующихся различными постоянными времени. Следует отметить, что исследование кинетики фотоиндуцированных эффектов показало, что релаксация фотоиндуцированного поглощения и фотоиндуцированной анизотропии может быть аппроксимирована в широком временном интервале "дробной" экспонентой $\exp(-t/\tau)^\gamma$ с показателем $0 < \gamma < 1$ и постоянной времени τ , определяемой временем записи (закон Кольрауша). В [1] такой характер релаксации связывается с иерархической ограниченностью ее динамики, то есть существованием иерархии структурных элементов и соответственно процессов с различными характеристическими временами.

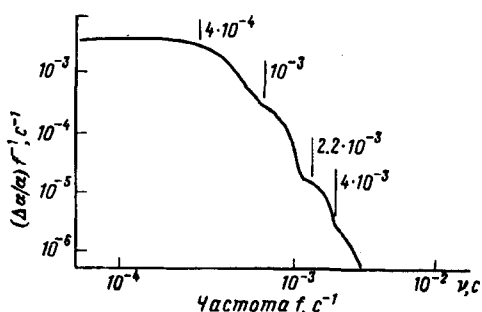


Рис.3. Частотный спектр флуктуаций сигнала электропоглощения

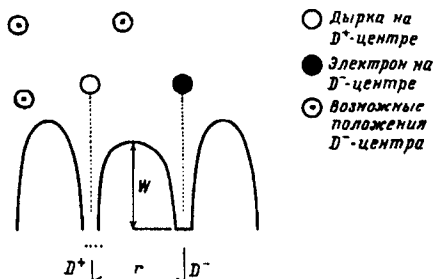


Рис.4. Схема фотоиндуцированного центра

При объяснении полученных результатов мы исходили из понимания процессов, основанного на модели, развитой в работах Мотта и Стрита [6, 7], согласно которой в халькогенидных материалах возможно формирование двух типов дефектов D^+ и D^- (пар переменной валентности), причем сильное электрон-фононное взаимодействие при захвате электрона на дефект и возникновение D^- -центра приводят к смещению энергетического уровня дефекта от края зоны проводимости к валентной зоне. Наличие таких центров может быть причиной фиксации уровня Ферми вблизи середины щели подвижности в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. В [7] Стрит предположил, что взаимодействие D^+ - и D^- -центров приводит к исчезновению захваченных электрона и дырки и к локальной модификации структуры. Возможной причиной структурной модификации может служить смещение атома халькогена, положение которого определяется одним из минимумов на двухъямной конфигурационно-координатной диаграмме [8].

Рекомбинацию локализованных по соседству электрона и дырки можно рассматривать как "близнецовую", характерную для материалов с низкой подвижностью. Суть эффекта заключается в том, что за время термализации

электрон и дырка не успевают разойтись на расстояние, исключающее их кулоновское взаимодействие. В материале с разупорядоченной структурой с высокой концентрацией дефектов вполне вероятно, что при термализации электронно-дырочной пары электрон и дырка будут захвачены, прежде чем они разойдутся на расстояние, исключающее их взаимодействие. Таким образом, электрон и дырка оказываются в обусловленной кулоновским взаимодействием потенциальной яме, следствием чего рано или поздно является их рекомбинация, поскольку ее вероятность много больше вероятности их раздельного выброса в распространенные состояния.

Предполагается, что при воздействии света образуются $D^+ - D^-$ -пары с локализованными на дефектах в окрестности друг друга электроном и дыркой. Рекомбинации препятствует барьер, высота которого зависит от взаимного положения заряженных дефектов.

Соответствующая схема представлена на рис.4.

Переход электрона от D^- -центра в соседнюю яму к D^+ -центру с последующей его рекомбинацией возможен прыжковым механизмом, и для частоты прыжков можно написать:

$$\nu = \nu_{ph} \exp(-2\alpha\tau - W/kT), \quad (1)$$

где ν_{ph} - фононная частота, α - параметр локализации, $W = W_0 - U(\tau)$ - высота барьера между D^+ - и D^- -центрами, W_0 - энергия, соответствующая возбуждению электрона на край щели подвижности для одиночного D^- -центра, τ - расстояние между D^+ - и D^- -центрами.

Энергия кулоновского взаимодействия:

$$U(\tau) = q^2/4\pi\epsilon\epsilon_0\tau. \quad (2)$$

Для случая сильной локализации $\alpha\tau \ll W/kT$. Приняв $\nu_{ph} = 5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, используя определенные в эксперименте частоты (рис.3), из (1) рассчитаем значения для высоты барьера W (значение ϵ при расчетах принималось равным 5). Энергетическое положение уровней оказывается очень близким: 0.839, 0.857, 0.875, 0.899 эВ. Увеличение высоты барьера и соответственно увеличение характеристического времени, в рамках рассматриваемой модели, объясняется увеличением расстояния между центрами и, соответственно, ослаблением кулоновского взаимодействия.

Для дальнейших оценок важное значение имеет расстояние между D^+ - и D^- -центрами. Для самого быстрого центра примем его минимально возможным, равным расстоянию между соседними атомами халькогена, - 3.8 Å. Тогда, используя (2), можно оценить вызванное кулоновским взаимодействием изменение снижения высоты рекомбинационного барьера при изменении расстояния между локализованными электроном и дыркой. Таким образом, появляется возможность, используя экспериментальные значения энергий, оценить расстояния между участвующими в процессе D^+ - и D^- -центрами. Соответствующие оценки дают значение: 3.80, 3.89, 3.98 и 4.12 Å.

Оценка барьера W_0 для одиночного D^- -центра дает значение 1.57 эВ, что несколько больше половины щели подвижности $\text{GeS}_{2.2}$. В обычных условиях в фотоструктурных превращениях эти центры не регистрируются из-за очень большой, соответствующей им постоянной времени и возрастания относительной вероятности выброса носителей из ямы. Однако они могут выступать как эффективные центры рекомбинации и участвовать в генерации D^+ - и D^- -пар, этот процесс будет усиливаться в условиях оптического возбуждения. По мере возникновения D^+ - и D^- -пар и уменьшения расстояния между

разнополярными центрами барьер между ними будет снижаться, при этом вероятность рекомбинации локализованной пары и, соответственно, структурной модификации центра будет возрастать.

На основе проведенного рассмотрения и выполненных оценок можно сделать несколько выводов.

- Применение шумовой спектроскопии к анализу нестационарных спектров электропоглощения позволяет определить параметры фотоиндуцированных центров в $\text{GeS}_{2,2}$, проявляющихся как глубокие центры рекомбинации.

- Прыжковый механизм рекомбинации позволяет объяснять наличие вблизи середины запрещенной зоны центров с весьма малым расстоянием между отдельными уровнями. Энергетическая ширина полосы этих уровней, проявляющихся в фотоструктурных превращениях $\text{GeS}_{2,2}$, может достигать 0.7 эВ.

- Набор уровней приводит к набору дискретных времен, характеризующих фотоструктурные превращения с участием $D^+ - D^-$ -центров.

- Ближайшее окружение D^- не является симметричным и, соответственно, при исчезновении $D^+ - D^-$ -пар возможно формирование локальных анизотропных структур.

- Кулоновское взаимодействие $D^+ - D^-$ -центров может приводить к формированию локальных суперструктур и суперкластеров размером до нескольких десятков Å. Их размеры и концентрация будут зависеть от концентрации $D^+ - D^-$ -центров и, соответственно, от интенсивности освещения.

- Возникновение наблюдавшихся в [3] гигантских структур с размерами порядка 1000 Å возможно, если концентрация $D^+ - D^-$ -центров достигнет 10^{18} см^{-3} .

Результаты данной работы, к сожалению, не позволяют сделать какие-либо предположения о физико-химической природе центров. Вполне вероятно, что инициаторами их возникновения являются оборванные связи, но возможны и другие объяснения [8].

Вместе с тем, следует отметить, что в рамках данной модели показано, что взаимодействующие дефекты должны нести разнополярный заряд, исчезающий при рекомбинации. Выделяющаяся при этом энергия вызывает локальный перегрев и способствует структурной модификации центра.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по проекту 96-02-19317.

Авторы благодарят С.А.Дембовского за полезные дискуссии.

1. В.К.Тихомиров, Письма в ЖЭТФ 57, 806 (1993).
2. J.Haito, G.Zantai, and J.Kosa Samogyi, Solid State Commun. 23, 401 (1977).
3. В.М.Любин, В.К.Тихомиров, Письма в ЖЭТФ 58, 25 (1992).
4. S.A.Dembovsky and P.A.Koz'min, Solid State Commun. 86, 623 (1992).
5. E.N.Voronkov, S.A.Kozukhin, and V.N.Hirin, Solid State Commun. 90, 807 (1994).
6. N.F.Mott and E.A.Davis, *Electron processes in non-crystalline materials*, Oxford: Clarendon Press, 1979.
7. R.A.Street, Solid State Commun. 24, 363 (1977).
8. М.И.Клингер, В.Г.Карпов, ЖЭТФ 82, 1687 (1982).