

МАГНИТНЫЕ СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ФОТОПРОВОДИМОСТИ АМОРФНОГО As_2Se_3

Кадыров Д. И., Минаев В. С., Франкевич Е. Л.

Изучено влияние внешнего магнитного поля на фотопроводимость образцов аморфного As_2Se_3 , полученных путем вакуумного напыления. Обнаружено два типа магнитных эффектов, связанных с зависимостью скорости геминальной и бимолекулярной рекомбинации от спинового состояния пар взаимодействующих парамагнитных частиц: быстрое уменьшение фототока при включении магнитного поля в диапазоне до 12 кЭ и замедленное увеличение. Рассмотрены механизмы магнитного эффекта, которые связываются с рекомбинацией через фотоиндуцированные парамагнитные центры, природа которых обсуждается.

Введение. Процессы генерации и транспорта носителей заряда в аморфных полупроводниках определяются в первую очередь состояниями в запрещенной зоне. Особенностью халькогенидов является, кроме того, их способность к фотоиндуцированным обратимым изменениям физических характеристик, которые большинство исследователей связывают с изменением под действием света электронной структуры материалов [1-3]. Такая особенность вызывает интерес в связи с возможным применением их в технике, например для создания оптических запоминающих устройств. Однако единой точки зрения на электронные процессы, происходящие в этих материалах, не существует. Одним из методов, способных прояснить механизм электронных процессов, является метод магнитных спиновых эффектов. Он успешно применялся при исследовании как органических [4], так и аморфных неорганических (в основном германия и кремния) [5] полупроводников. Проявление таких эффектов связано с влиянием внешнего магнитного поля на скорость спин-зависимых процессов с участием пар парамагнитных частиц [4].

В настоящей работе этот метод применен для исследования механизмов генерации и рекомбинации свободных носителей заряда в аморфных образцах As_2Se_3 путем изучения влияния внешнего постоянного магнитного поля на их фотопроводимость. Обнаружено два типа магнитных эффектов: быстрый, связанный с геминальной рекомбинацией электронно-дырочных пар, и замедленный, обусловленный рекомбинацией свободных носителей на фотоиндуцированных центрах. Результаты подтверждают гипотезу о парамагнитной природе фотоиндуцированных центров и демонстрируют возможность исследования их магнитными методами даже при комнатных температурах.

Методика эксперимента

Исследование фотоэлектрических характеристик аморфного As_2Se_3 проводили на поверхностных образцах толщиной несколько мкм, полученных напылением в вакууме стеклообразного As_2Se_3 на кварцевую подложку с Al-электродами. Изучали как исходные образцы, так и образцы, подвергавшиеся отжигу в вакууме при температуре 200 °С в течение 30 мин. Ширина зазора между электродами составляла 0,2, длина — 9 мм. Измерения проводили в вакууме 10^{-5} Тор в интервале температур 170—320 К. Напряжение на образце изменяли в пределах 0—300 В. Напряженность магнитного поля, создававшегося элект-

ромагнитом, варьировалась в пределах 0—12 кЭ. Фотовозбуждение образцов осуществляли светом лампы накаливания КГМ-12-100. Максимальная интенсивность белого света, падавшего на образец, составляла 140 Вт/м². При измерении спектра фотоэлектрической чувствительности образцов использовали монохроматор МУМ. В других случаях необходимая полоса возбуждения выделялась интерференционными фильтрами. При этом интенсивность света на образце не превышала 1—2 Вт/м². Фототок через образец регистрировали электрометрическим усилителем В7-30, а величину магнитных эффектов определяли, регистрируя изменения фототока на ленте самописца. Чувствительность измерения относительных изменений фототока, вызванных магнитным полем, составляла 0.05 %.

Результаты измерений

Спектр возбуждения фототока в исследованных образцах в диапазоне 300—800 нм представляет собой широкую бесструктурную полосу. Зависимость величины фототока через образец i_{ph} от интенсивности возбуждающего света I имела вид $i_{ph} \sim I^m$, причем величина показателя m зависела от температуры измерения. С понижением температуры показатель m увеличивался. При 50 °С $m=0.39$, при -52 °С $m=0.75$. Ход температурной зависимости фототока зависел от интенсивности возбуждающего света. При возбуждении белым светом максимальной интенсивности она не спрямляется в координатах $\lg i_{ph} - 1/T$ и $\lg i_{ph} - T^{-1/4}$. При минимальной использовавшейся интенсивности света ($I \sim 1$ Вт/м²) — спрямляется как в тех, так и в других координатах.

Вольт-амперные характеристики фототока были практически линейными: $i_{ph} \sim V^n$, где $n=1.1-1.2$.

Кинетика фототока после включения света зависела от предыстории образца (рис. 1). При комнатной температуре после длительной выдержки его в темноте освещение светом любой интенсивности приводило вначале к быстрому «всплеску» фототока, а затем следовал медленный спад до стационарного значения. При этом время спада в диапазоне нескольких минут зависело от интенсивности света. Постоянная времени спада τ изменялась как $\tau \sim I^{-0.5}$. Кинетика спада аппроксимировалась формулой $i_{ph} = A/(B - e^{-t/\tau})$, где A и B — постоянные. Картина менялась, если свет малой интенсивности включался сразу же после возбуждения образца светом максимальной интенсивности в течение времени, достаточного для достижения стационарного значения фототока. В этом случае быстрого всплеска фототока не было. Он медленно увеличивался

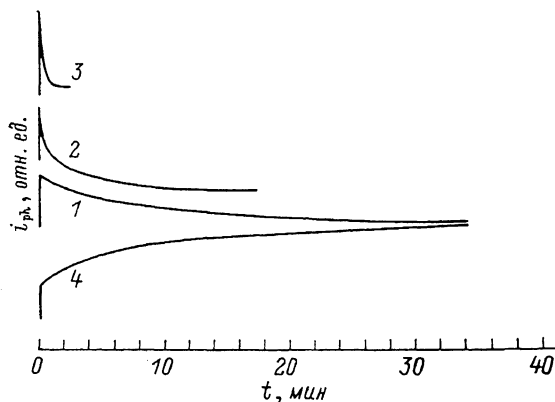
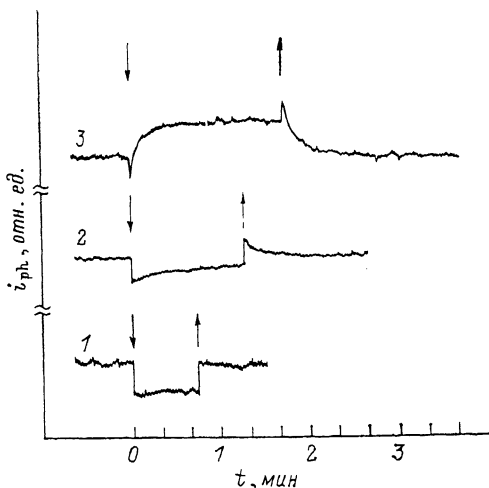


Рис. 1. Кинетика фототока через образец As_2Se_3 при включении света.

Интенсивность, Вт/м²: 1 — 1, 2 — 40, 3 — 140, 4 — 1 [после предварительного освещения образца светом максимальной интенсивности (140 Вт/м²)].

Рис. 2. Изменения фототока при включении (\uparrow) и выключении (\downarrow) внешнего постоянного магнитного поля $H=10$ кЭ при возбуждении образца светом.

Интенсивность, Вт/м²: 1 — 1, 2 — 40, 3 — 140.



до стационарного уровня. Выключение света приводило к быстрому спаду фототока до $\sim 5\%$ от его стационарного значения, а затем к медленному спаду, который при временах, больших 300 с, становился экспоненциальным.

Время «памяти» образца τ_{mem} о предыдущем включении света определялось по зависимости начальной амплитуды фототока при возбуждении его зондирующим импульсом света малой интенсивности от времени задержки этого импульса. Нарастание амплитуды описывалось экспоненциальным законом и при комнатной температуре давало время памяти $\tau_{\text{mem}} = 35 \pm 1$ мин. Такое же значение τ_{mem} было получено по спаду медленной экспоненциальной компоненты фототока после выключения света.

При включении внешнего постоянного магнитного поля фототок через образец, возбуждаемый светом минимальной интенсивности, уменьшался (рис. 2). При этом время уменьшения было в пределах времени нарастания магнитного поля и постоянной времени регистрирующей системы ($\tau \leq 1$ с). Зависимость относительного изменения фототока, в дальнейшем называемого быстрым магнитным эффектом (МЭ), $-\Delta i_{\text{ph}}/i_{\text{ph}} = [i_{\text{ph}}(H) - i_{\text{ph}}(0)]/i_{\text{ph}}(0)$ — от напряженности магнитного поля H представлена на рис. 3. С увеличением длины волны возбуждающего света быстрый МЭ несколько увеличивался вплоть до $\lambda = 700$ нм, а затем оставался постоянным (рис. 4).

При возбуждении образцов белым светом максимальной интенсивности было обнаружено, что после включения магнитного поля быстрое уменьшение фототока (происходящее за те же времена, что и всплеск фототока при включении света малой интенсивности) сменялось медленным его нарастанием (рис. 2), т. е. наблюдался замедленный МЭ: $\Delta i_{\text{ph}}^{\text{del}}$. При этом стационарное значение фототока после включения магнитного поля устанавливалось за время порядка

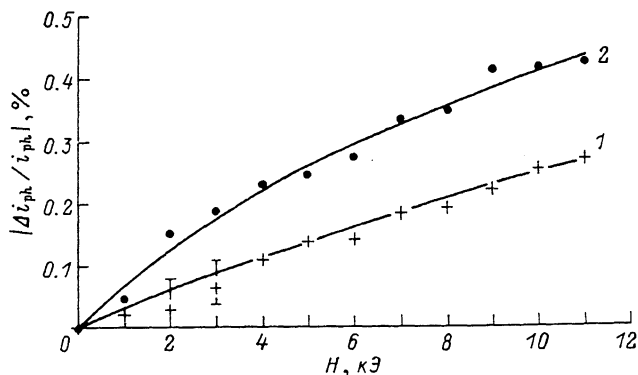


Рис. 3. Полевая зависимость абсолютной величины быстрого (1) и замедленного (2) МЭ.

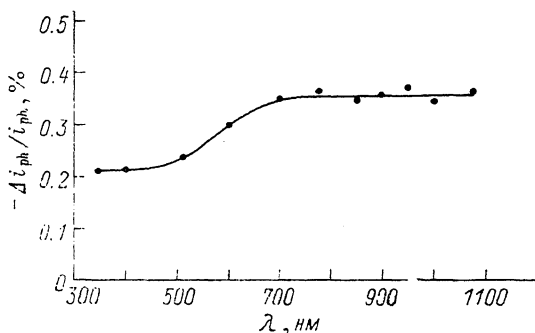


Рис. 4. Зависимость абсолютной величины быстрого МЭ от длины волны возбуждающего света.

минуты и зависело от интенсивности так же, как τ . Величины быстрого и замедленного МЭ не зависели от напряжения на образце в интервале 0—300 В и от относительной ориентации электрического и магнитного полей.

Замедленный магнитный эффект увеличивался с увеличением интенсивности возбуждающего света (рис. 2, 5), тогда как величина быстрого уменьшалась (рис. 5).

Ход полевой зависимости быстрого и замедленного МЭ был одинаков (рис. 3).

С понижением температуры образца быстрый МЭ уменьшался, начиная примерно с 0 °С. При температурах ниже -40 °С быстрый МЭ был меньше 0.1 % и не регистрировался. Замедленный МЭ начинал уменьшаться ниже ~-40 °С и практически исчезал ниже -105 °С (был меньше 0.5 %).

Принципиальных различий между результатами, полученными при исследовании исходных и отожженных образцов, не обнаружено.

Обсуждение результатов

Полученные нами результаты измерения стационарной фотопроводимости пленок As_2Se_3 хорошо согласуются с известными из литературы. Температурная зависимость фототока аналогична кривым, полученным различными авторами при исследовании стационарной фотопроводимости халькогенидов [6, 7]. Установленным считается то обстоятельство, что с изменением температуры изменяется характер люкс-амперной зависимости фототока. С понижением температуры происходит переход от бимолекулярного типа к мономолекулярному типу рекомбинации носителей заряда [8], что и проявляется в изменении показателя m .

Результатом, полученным впервые при исследовании аморфных халькогенидов, является обнаружение зависимости фотопроводимости от магнитного поля и изменение ее характера с изменением интенсивности возбуждающего света. Малая величина действующих магнитных полей, независимость величины и знака МЭ от взаимной ориентации электрического и магнитного полей позволяют утверждать, что МЭ имеет спиновую природу и связан с участием пар парамагнитных частиц в процессах, скорость которых зависит от полного спина пары и влияет на фотопроводимость.

Уместно отметить, что развитие физики спиновых процессов в органических [4] и аморфных неорганических полупроводниках [5] шло независимо, но действие магнитного поля на процессы с участием пар парамагнитных частиц в том и в другом случаях связывают с одинаковыми причинами: с изменением спинового состояния пар из-за сверхтонкого взаимодействия (СТВ), различия g -факторов частиц (Δg -механизм) или релаксационных процессов. Наличие магнитного эффекта в первую очередь обусловлено низкой подвижностью

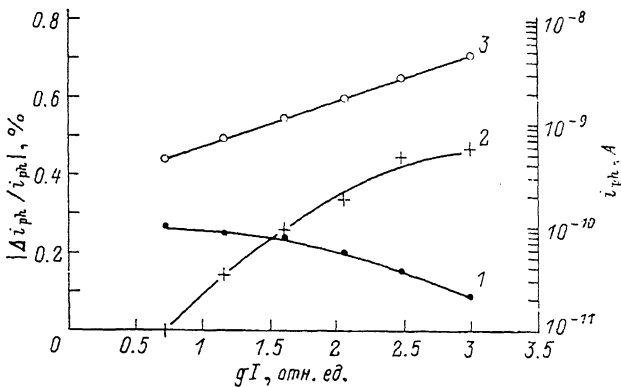


Рис. 5. Зависимости абсолютных величин быстрого (1) и замедленного (2) МЭ в поле $H=10$ кЭ и фототока (3) от интенсивности возбуждающего белого света.

парамагнитных частиц в этих материалах (в частности, дрейфовая подвижность носителей заряда на 3—5 порядков ниже, чем в кристаллических полупроводниках), которая позволяет им находиться вблизи друг друга в области, где велика вероятность их рекомбинации, в течение времени, достаточного для эволюции спина в магнитном поле ($\sim 10^{-8}$ с).

Известно, что спиновые эффекты на проводимости могут определяться как процессами генерации-рекомбинации, так и прыжкового переноса носителей заряда [9]. Во втором случае в магнитном поле изменяется вероятность прыжка, зависящая от относительной ориентации спинов носителя и центра, на который происходит прыжок. При этом для проявления таких эффектов требуется достаточно высокая концентрация участвующих в прыжковом переносе парамагнитных центров локализации заряда (не менее 10^{16} см $^{-3}$). Отсутствие темного парамагнетизма в аморфных халькогенидах, а также зависимость величины быстрого МЭ от длины волны возбуждающего света (рис. 4) заставляют искать причину наблюдающихся МЭ в процессах фотогенерации и рекомбинации носителей заряда.

Модель фотогенерации носителей заряда в аморфных халькогенидах была предложена в работах Дэвиса и Найта [10, 11]. Согласно этой модели, образующаяся в результате фотовозбуждения электронно-дырочная пара после термализации может либо рекомбинировать, либо диссоциировать на носители заряда (попутно заметим, что подобный подход, основанный на модели Онзагера [12], общепринят для органических фотополупроводников). Модель Дэвиса и Найта не учитывает, однако, зависимости скорости процессов от спина частиц, составляющих пару, и возможного влияния магнитного поля. Ее модификация для интерпретации результатов настоящей работы требует учета зависимости от спина скорости процесса геминальной рекомбинации пар. Нужно учесть, что образование пары происходит с сохранением спина, т. е. первоначальное ее состояние синглетное. В результате эволюции спина (интеркомбинационного перехода) пара может стать триплетной. Диссоциация пары на носители заряда идет с одинаковой скоростью как из синглетного, так и из триплетного состояний. Рекомбинация же возможна только в синглетном состоянии. Во внешнем постоянном магнитном поле скорость интеркомбинационных переходов изменяется, что приводит к изменению заселенности синглетного и триплетного состояний пары и, как следствие, к изменению скорости образования и концентрации свободных носителей заряда.

Знак наблюдавшегося нами быстрого МЭ свидетельствует об уменьшении скорости интеркомбинационных переходов в магнитном поле, если принять,

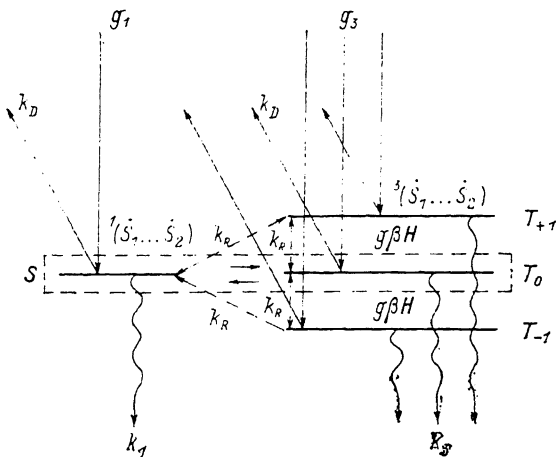


Рис. 6. Уровни энергии в магнитном поле H и схема процессов в парах парамагнитных частиц со спином $1/2$ ($\dot{S}_1 \dots \dot{S}_2$), приводящих к магниточувствительности фотопроводимости. Предполагается, что состояния пар S и T_0 смешаны из-за быстрой спин-спиновой релаксации. Для геминальных пар \dot{S}_1 — электрон (e), \dot{S}_2 — дырка (h); скорость заселения $g_1 = G$, $g_3 = 0$. Для пар, образующихся при объемной рекомбинации, \dot{S}_1 — электрон или дырка, $\dot{S}_2 = D^0$; $g_1 = g_3 = k\tau_{ph} [D^0]$, где k — константа скорости столкновений частиц. Другие обозначения приведены в тексте.

что константа скорости рекомбинации в синглетном состоянии больше, чем в триплетном. Это указывает на действие либо релаксационного, либо СТВ механизма. В случае СТВ механизма полевая зависимость МЭ обычно имеет вид кривой с насыщением в пределах порядка константы СТВ. Для ^{75}As она составляет ~ 3400 Э, для ^{77}Se , природное содержание которого 7.58 %, — ~ 4800 Э. Поскольку на опыте полевая зависимость МЭ не насыщается и в более сильных полях, влияние магнитного поля на фотопроводимость аморфного As_2Se_3 следует связать с действием релаксационного механизма.

Релаксационный механизм привлекался также в работе Мелла, Мовагхара и Швейцера [13] для объяснения полевой зависимости отрицательного магнитного эффекта на фотопроводимости аморфного кремния, полученного разложением силана в тлеющем разряде. Мы полагаем, однако, что подход, предложенный этими авторами, не вполне корректен, поскольку они исходили из того, что рекомбинируют не геминальные пары зарядов, а носители с некоррелированными спинами, оказавшиеся вблизи друг друга в процессе прыжкового переноса. При этом магнитоувствительность фотопроводимости связывалась с изменением в магнитном поле скорости рекомбинации триплетных пар зарядов. Согласно модели Мелла—Мовагхара—Швейцера, рекомбинация триплетной пары сопровождается переворотом спина в процессе прыжка, т. е. коррелирует со скоростью спиновой релаксации. Однако принятие модели, в которой магнитоувствительной является бимолекулярная рекомбинация, неизбежно требует учета зависимости от магнитного поля и скорости геминальной рекомбинации, определяющей выход свободных носителей, так как спин-зависимые процессы в парах носителей заряда, образующихся при рекомбинации и при разделении зарядов (в так называемых геминальных парах), одни и те же. Вклад последней в магнитный эффект, как можно показать, всегда преобладает и дает знак МЭ, противоположный знаку эффекта на бимолекулярной рекомбинации. Это обстоятельство в работе [13] не учитывалось. В модели, используемой в настоящей работе, мы, напротив, принимаем во внимание зависимость от спина скорости геминальной рекомбинации. Нарастание относительной роли

бимолекулярной рекомбинации в образовании пар с увеличением интенсивности света объясняет уменьшение при этом быстрого МЭ (рис. 5).

Результаты расчета вероятности рекомбинации для релаксационного механизма синглет-триплетных переходов в радикальных парах приводятся, в частности, в монографии [14]. Влияние релаксации во внешнем магнитном поле на динамику радикальных пар в растворах рассматривалось также в работе [15]. К сожалению, точный учет всех условий приводит к громоздким выражениям, поэтому получим формулу, описывающую полевую зависимость быстрого МЭ, используя ряд упрощений.

В магнитном поле изменяется концентрация носителей n_{ph} , поэтому

$$\Delta i_{ph}/i_{ph} = \Delta n_{ph}/n_{ph}. \quad (1)$$

Относительное изменение концентрации носителей можно оценить, используя схему, приведенную на рис. 6. Здесь G — скорость фотогенерации электронно-дырочных пар, k_1, k_3 — константы скорости их геминальной рекомбинации в синглетном и триплетном состояниях соответственно, k_d — константа скорости диссоциации пар на свободные носители заряда, k_R — константа скорости смешивания синглетного, S , и триплетных состояний, отвечающих разным проекциям суммарного спина пары на направление внешнего магнитного поля; T_0, T_{+1}, T_{-1} . Известно, что смешивание S - и T_0 -состояний происходит за счет спин-спиновой релаксации с временем T_2 , а триплетные подуровни T_{+1} и T_{-1} смешиваются с ними за счет спин-решеточной релаксации с временем T_1 . Поскольку в твердых телах, как правило, $T_2 \ll T_1$, есть основания полагать, что состояния S и T_0 полностью смешаны даже в отсутствие внешнего магнитного поля, и рассматривать только влияние спин-решеточной релаксации, скорость которой зависит от внешнего магнитного поля, на процесс смешивания триплетных состояний. Ясно, что относительное изменение концентрации носителей будет пропорционально относительному изменению концентрации геминальных пар:

$$\Delta n_{ph}/n_{ph} \sim \Delta R^{gem}/R^{gem}. \quad (2)$$

Суммарную концентрацию пар $R^{gem} \sim 2 [S + T_0 + [T_{+1}] + [T_{-1}]]$ можно определить, решив систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} d[S + T_0]/dt &= G - (k_1^{eff} + 4k_R)[S + T_0] + 2k_R([T_{+1}] + [T_{-1}]), \\ d([T_{+1}] + [T_{-1}])/dt &= 4k_R[S + T_0] - (k_3^{eff} + 2k_R)([T_{+1}] + [T_{-1}]). \end{aligned} \quad (3)$$

Члены в квадратных скобках обозначают здесь заселенности соответствующих состояний: $k_1^{eff} = k_1 + k_3 + 2k_d$, $k_3^{eff} = k_3 + k_d$.

Для стационарного случая получаем

$$R^{gem} = G \frac{8k_R + 2k_3^{eff}}{k_1^{eff}k_3^{eff} + 2k_R(k_1^{eff} + 2k_3^{eff})}. \quad (4)$$

Учитывая, что

$$k_R = T_1^{-1} = \frac{2W}{1 + CH^2} \quad (5)$$

(для механизма релаксации, определяемой анизотропным сверхтонким взаимодействием), где константы W и C определяются соотношениями, приведенными, например, в [13, с. 32], можно показать, что относительное изменение концентрации пар при наложении магнитного поля H выражается формулой

$$\frac{\Delta R^{gem}}{R^{gem}} = \frac{4k_3^{eff}CW(k_3 - k_1)H^2}{(k_3^{eff} + 8W)[4W(k_1^{eff} + 2k_3^{eff}) + k_1^{eff}k_3^{eff}(1 + CH^2)]}. \quad (6)$$

Нетрудно видеть, учитывая (1) и (2), что эта формула отражает ход полевой зависимости быстрого МЭ (рис. 3). Знак МЭ будет отрицательным, если $k_1 > k_2$.

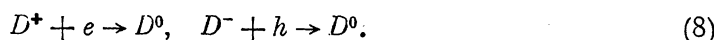
В рамках модифицированной модели Дэвиса и Найта легко объясняется зависимость величины быстрого МЭ от длины волны возбуждающего света. При возбуждении в красной области спектра фототок обусловлен носителями, образующимися в результате диссоциации электронно-дырочных пар, в которых расстояния между термализованным электроном и дыркой соизмеримы с радиусом Онзагера ($r_c = e^2/\epsilon kT \sim 100 \text{ \AA}$). С увеличением энергии кванта света электроны термализуются на больших расстояниях от дырок. При этом вероятность геминальной рекомбинации носителей заряда снижается и, как следствие, уменьшается величина магнитного эффекта.

Принципиально важной для физики аморфных халькогенидов нам представляется регистрация замедленного положительного МЭ. Зависимость величины замедленного МЭ от интенсивности возбуждающего света (рис. 5) дает основание полагать, что он обусловлен фотоструктурными превращениями, с которыми, как правило, связываются такие обратимые изменения физических характеристик халькогенидов под действием света высокой интенсивности, как появление фотоиндуцированного сигнала ЭПР и внутризонного оптического поглощения [16]. Сам же замедленный МЭ однозначно свидетельствует о том, что одна из стадий этих превращений включает в себя образование парамагнитных частиц. Поскольку замедленный МЭ имеет ту же полевую зависимость, что и быстрый, но противоположен ему по знаку, можно предположить, что он связан не с образованием и диссоциацией геминальных электронно-дырочных пар, а с реакцией частиц, имеющих до встречи друг с другом некоординированные спины.

Для объяснения фотоиндуцированных превращений в халькогенидах большинство исследователей привлекает модель болтающихся связей Мотта, Дэвиса и Стрита [17], основанную на постулате Андерсона [18], в соответствии с которым запрещенная зона заполнена двухэлектронными состояниями с отрицательной корреляционной энергией. Согласно этой модели, в халькогенидах предполагается существование нейтральных парамагнитных (D^0) и заряженных диамагнитных (D^+ и D^-) дефектов, причем в основном состоянии энергетически более выгодным является превращение в результате электронного спаривания двух соседних нейтральных дефектов в заряженные:



В работе Стрита [19] была высказана гипотеза, в соответствии с которой фотоструктурные превращения в халькогенидах обусловлены разрывом связей с образованием samozахваченных экситонов типа $D^+ \dots D^-$. Танака [20], исследуя фотоокисление слоев Se, высказал предположение, что превращения индуцируются парами локализованных зарядов, рекомбинирующих геминально, не конкретизируя, впрочем, тип дефектов, на которых происходит локализация зарядов. Анализ спада стационарного фототока, проведенный Шимакавой [21], приводит автора к мысли о том, что он связан с контролируемой диффузией рекомбинацией по схеме (7) избыточных нейтральных дефектов D^0 , образующихся в результате захвата электронов и дырок центрами D^+ и D^- :



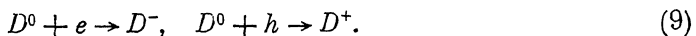
В этой же работе высказывается предположение, что наряду с D^0 в результате длительного фотовозбуждения происходит накопление D^+ - и D^- -состояний, ответственных за длинноволновый сдвиг края полосы поглощения. Модель обратимых фотоструктурных изменений в халькогенидных стеклах, предложенная Эллиоттом [3], предполагает образование в результате разрыва связей

либо пар локализованных зарядов (например, As_+^+ и Se_-^- в материалах типа As_2Se_3), либо самозахваченных экситонов в аморфном Se).

Вместе с тем появление в халькогенидах фотоиндуцированного сигнала ЭПР, который удается наблюдать при низких температурах [16], однозначно указывает на образование под действием света метастабильных парамагнитных состояний. Именно с накоплением таких состояний мы связываем и наблюдающуюся нами зависимость величины замедленного МЭ от интенсивности возбуждающего света.

Проведем анализ наших результатов, касающихся появления замедленного МЭ, в рамках модели Мотта—Дэвиса—Стрита [17]. Мы принимаем в качестве гипотезы, что в образце имеется стационарная темновая концентрация дефектов D^+ и D^- . Захват неравновесных электронов и дырок дефектами D^+ и D^- приводит к образованию метастабильных парамагнитных центров D^0 .

Здесь следует отметить, что в работах Шимакавы и др. [21, 22], где обсуждается участие центров D^0 в фотопроводимости, предсказывается, что фотопроводимость должна быть пропорциональна концентрации D^0 . Это связано с тем, что D^0 рассматриваются только как заполненные ловушки, находящиеся в равновесии со свободными носителями. Наблюдающееся на опыте замедленное снижение фототока после быстрого его возрастания при включении света приводит к естественному предположению, что накапливающиеся центры D^0 являются центрами рекомбинации. К такому же предположению приводит и сам факт появления замедленного МЭ. Мы полагаем, что наиболее вероятным процессом, определяющим замедленный МЭ, является захват неравновесных носителей метастабильными парамагнитными состояниями D^0 , накапливающимися в процессах (8) и являющимися центрами рекомбинации для электронов и дырок:



Эта стадия процесса рекомбинации восстанавливает исходные дефекты D^+ и D^- . Совокупность процессов генерации и рекомбинации носителей заряда схематически представлена на рис. 7. В рамках предполагаемой схемы процессы (9) определяют время жизни τ парамагнитных состояний D^0 в условиях фотовозбуждения, а значит и время установления стационарного фототока после включения фотовозбуждения или магнитного поля:

$$1/\tau = k_{1,0} n + 1/\tau_{\text{mem}}. \quad (10)$$

Здесь n — концентрация носителей фототока. При высокой интенсивности света $n \sim I^{1/2}$. Поскольку при фотовозбуждении вторым членом справа можно пренебречь, становится понятной экспериментально наблюдаемая зависимость τ от I . Время памяти образца о предыдущем освещении τ_{mem} есть время жизни состояний D^0 после выключения света (около 35 мин), определяющаяся, по-видимому, процессами, обратными процессам (8).

Отметим, что чувствительность к магнитному полю процессов (9) пытались обнаружить Кастнер и Хадженс [23] в экспериментах по магнитной модуляции флуоресценции, полагая, что последняя обусловлена излучательной рекомбинацией электрона или дырки с D^0 . Авторы надеялись повлиять на скорость рекомбинации, поляризуя спины в сильных магнитных полях (до 100 кЭ) при гелиевых температурах. Такой подход носит термодинамический характер в отличие от используемого нами динамического метода, позволяющего изучать влияние магнитных полей при комнатных температурах. Отрицательный результат работы [23] связан, по-видимому, с недостаточной чувствительностью измерений влияния магнитного поля на интенсивность люминесценции (~5%).

Для описания замедленного магнитного эффекта необходимо рассмотреть более общий по сравнению с геминальными парами случай, когда пары образуются также в триплетном состоянии, причем каждое из четырех спиновых состояний пары, образующейся при рекомбинации, заселяется с одинаковой

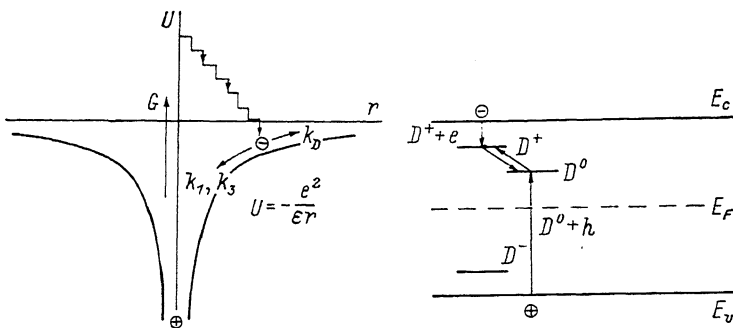


Рис. 7. Упрощенная схема фотогенерации и рекомбинации носителей заряда в аморфном As_2Se_3 .

Слева показан процесс геминальной рекомбинации и диссоциации электронно-дырочных пар после фотозвозбуждения и термализации, справа — один из процессов, приводящих к накоплению фотоиндуцированных центров, $D^+ + e \rightarrow D^0$, и один из процессов магниточувствительной рекомбинации носителей заряда $D^0 + h \rightarrow D^0$, приводящих к появлению замедленного МЭ. E_c — дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны.

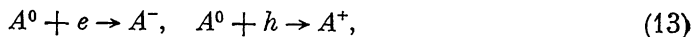
скоростью. Относительное изменение фототока в магнитном поле в этом случае выражается через изменение полной концентрации рекомбинирующих пар R^{rec} , образующихся в процессах типа (9) (в рамках рассматриваемой модели промежуточная пара состоит из частиц электрон или дырка и D^0):

$$\Delta j_{ph}^{del} / i_{ph} = \Delta R^{rec} / R^{rec}. \quad (11)$$

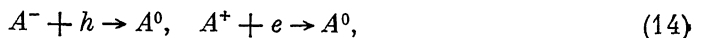
С учетом зависимости от магнитного поля скорости релаксации k_R [формула (5)] и в том же приближении, что и выше, получаем для замедленного магнитного эффекта зависимость от H , аналогичную формуле для быстрого эффекта (6), но, при $k_1 > k_3$, с противоположным знаком:

$$\frac{\Delta R^{rec}}{R^{rec}} = \frac{WC(k_3 - k_1)^2 H^2}{(k_1^{eff} + 2k_3^{eff} + 32W)[k_1^{eff} k_3^{eff} (1 + CH^2) + 4W(k_1^{eff} + 2k_3^{eff})]}. \quad (12)$$

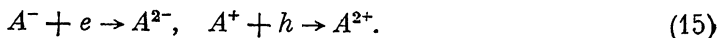
Альтернативной для описания природы состояний, участвующих в фотопроводимости и определяющих наблюдаемые замедленные эффекты, может служить предложенная Клингером и др. (см., например, [24]) модель, согласно которой вблизи уровня Ферми имеется заполненная зона двухзарядных состояний, которые мы обозначим как A^{2-} и A^{2+} , образованных в результате последовательной локализации двух электронов (дырок) на «мягких» атомных конфигурациях. Модель предполагает возможность существования в запрещенной зоне аморфных халькогенидов «нестандартных» центров захвата и рекомбинации неравновесных носителей. Такими центрами могут быть как не заселенные электронами или дырками мягкие конфигурации A^0 , так и метастабильные одночастичные состояния, автолокализованные дырки и электроны A^+ и A^- , накапливающиеся в образце при возбуждении в процессах:



аналогичных процессам (8). Ясно, что A^{+} - и A^{-} -состояния парамагнитны. Поэтому замедленный МЭ по этой схеме определяется процессами захвата и рекомбинации электронов и дырок:



аналогичными процессам (9), а кроме того, процессами, скорость которых тоже зависит от спина:



Принципиальным различием рассмотренных схем является заряд накапливающих парамагнитных состояний: D^0 или A^- и A^+ . В первой он равен нулю, во второй — заряду электрона. Согласно представленным экспериментальным данным, накопление центров (типа D^0 или A^-, A^+) приводит к снижению стационарной концентрации носителей. Из этого следует, что сечение захвата заряда фотоиндуцированными центрами больше сечения захвата исходными центрами. Но следует ли отсюда однозначно, что фотоиндуцированные центры заряжены? Положительный ответ был бы в пользу схемы, основанной на модели Клингера. Но относительные сечения процессов (8) и (9) или (13), (14) и (15) пока неизвестны. Для выбора между двумя альтернативными моделями описания природы накапливающихся под действием света парамагнитных центров рекомбинации было бы полезно экспериментальное определение их заряда.

Тем не менее в любом случае фотопроводимость аморфной композиции As_2Se_3 описывается в рамках схемы, предполагающей следующую последовательность процессов:

- 1) генерация и магниточувствительная геминальная рекомбинация носителей заряда (быстрый МЭ);
- 2) накопление парамагнитных центров захвата и рекомбинации носителей заряда, имеющих сечение захвата, большее, чем у исходных центров захвата;
- 3) магниточувствительная рекомбинация носителей на вновь образованных центрах (замедленный МЭ).

В заключение авторы выражают искреннюю признательность С. Д. Савранскому за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] DeNeufville J. P. // Optical Properties of Solids — New Developments / Ed. by B. O. Seraphin. Amsterdam, 1976. P. 437—472.
- [2] Kolomiets B. T., Lyubin V. M. // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. P. 1343—1350.
- [3] Elliott S. R. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 81. N 1-2. P. 71—98.
- [4] Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. // УФН. 1988. Т. 155. В. 1. С. 3—45.
- [5] Соломон И. // Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. С. 238—267.
- [6] Коломиец Б. Т., Любин В. М. // ДАН СССР. 1959. Т. 129. В. 4. С. 789—792.
- [7] Arnoldussen T. C., Menezes C. A., Nagakawa Y., Bude R. H. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 8. P. 3377—3393.
- [8] Kolomiets B. T., Lyubin V. M. // Phys. St. Sol. (a). 1973. V. 17. N 1. P. 11—46.
- [9] Франкевич Е. Л., Кадыров Д. И., Соколик И. А., Кобрянский В. М. // Химическая физика. 1983. Т. 2. В. 12. С. 1642—1651.
- [10] Davis E. A. // J. Non-Cryst. Sol. 1970. V. 4. N 1. P. 107—116.
- [11] Knights J. C., Davis E. A. // J. Phys. Chem. Sol. 1974. V. 35. N 4. P. 543—554.
- [12] Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. N 8. P. 554—557.
- [13] Mell H., Movaghar B., Schweitzer L. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 88. N 2. P. 531—535.
- [14] Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск, 1978. 296 с.
- [15] Hayashi H., Nagakura S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. N 2. P. 322—328.
- [16] Bishop S. G., Strom U., Taylor P. C. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 21. P. 1346—1350.
- [17] Mott N. F., Davis E. A., Street R. A. // Phil. Mag. 1975. V. 32. N 5. P. 961—996.
- [18] Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 5. P. 953—957.
- [19] Street R. A. // Sol. St. Commun. 1977. V. 24. N 5. P. 363—365.
- [20] Tanaka K. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 35-36. P. 1023—1034.
- [21] Shimakawa K. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 12. P. 8703—8708.
- [22] Shimakawa K., Yano Y., Katsuma Y. // Phil. Mag. B. 1986. V. 54. N 4. P. 285—299.
- [23] Kastner M., Hudgens S. J. // Phil. Mag. B. 1978. V. 37. N 6. P. 665—681.
- [24] Клингер М. И. // УФН. 1987. Т. 152. В. 4. С. 623—652.

Получена 22.05.1991
Принята к печати 22.10.1991