

## ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ВНУТРИЗОННЫХ СОСТОЯНИЙ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Микла В. И., Мателешко А. В., Семак Д. Г., Левкулич А. Р.

Исследованы разрядные характеристики аморфных слоев  $As_xSe_{100-x}$ . Обнаружены существенные изменения начального потенциала зарядки, скорости темнового спада, величины остаточного потенциала в первом цикле и по достижении насыщения в результате предварительной засветки. Прослеживается корреляция релаксации фотоиндуцированных изменений оптических параметров и электрофотографических характеристик. Наблюдаемые изменения связываются с фотостимулированными превращениями глубоких центров, проявляющихся в усилении термической генерации носителей либо в росте эффективности захвата в зависимости от конкретных условий эксперимента.

В физике стеклообразных полупроводников, сформировавшейся к настоящему времени в самостоятельную область некристаллических полупроводников, особое внимание уделяется изучению спектра локализованных состояний [1, 2]. Последним отводится главная роль в определении своеобразия электрофизических, фотоэлектрических, оптических свойств, столь характерного для халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП). Предмет настоящей работы — превращения глубоких центров, стимулируемые воздействием излучения оптического диапазона с энергией квантов порядка ширины псевдозапрещенной зоны.

Невзирая на активно ведущиеся исследования внутризонных локальных состояний ХСП с применением обширного и разнообразного арсенала информативных экспериментальных методик, привлечение нетрадиционных и в то же время не менее эффективных методов спектроскопии, по-видимому, не нуждается в дополнительной аргументации. Как нами будет показано далее, такими достоинствами обладает методика ксерографического (электрофотографического) разряда, когда верхним электродом служит слой ионов, осажденных на поверхность образца при зарядке в поле коронного разряда.

Возможность зарядки поверхности до заданных положительного и отрицательного потенциалов, способность удержания их в темноте на протяжении относительно длительного интервала времени, биполярный характер переноса заряда, а также самопроизвольная релаксация фотостимулированных изменений оптических свойств при 300 К и предопределили выбор аморфных слоев селена с добавками мышьяка (0 ÷ 20 ат%) в качестве объекта исследований. Образцы представляли собой термически напыленные слои ХСП (скорость осаждения ~1 мкм/мин) на стеклянные подложки с проводящим покрытием из Al. С целью исключения структурной релаксации, происходящей в первом цикле термообработки, образцы предварительно отжигались при температуре, близкой к температуре размягчения конкретного состава, а затем выдерживались при  $T_{ком}$  несколько суток в темноте. За исходное принималось состояние образца после описанной выше процедуры, не подвергавшегося в последующем воздействию света, электризации и т. п. Толщина слоев ХСП составляла 10 ÷ 50 мкм. Фотостимулированные изменения вызывались излучением He—Ne-лазера и лампы накаливания с температурой нити 2800 К. Для измерений электрофотографических характеристик применялась стандартная методика [3].

Проведенные нами исследования показали, что предварительное фотовозбуждение ( $h\nu \geq E_g$ ) аморфных слоев  $As_xSe_{100-x}$  существенно сказывается на основных электрофотографических параметрах: изменяются скорость темнового разряда, начальный потенциал зарядки, остаточный потенциал и скорость его темнового спада. Рассмотрим вначале темновую разрядку слоев  $As_xSe_{100-x}$ , заряженных в поле коронного разряда. Типичные для исследованных составов кривые темнового спада поверхностного потенциала положительной и отрицательной зарядки исходных и фотовозбужденных образцов приведены на рис. 1. Отчетливо видны обусловленные засветкой увеличение скорости темновой разрядки и снижение начального потенциала зарядки (справедливости ради укажем, что о подобных эффектах в соединениях на основе селена уже сообщалось в [4, 5]). Необходимо отметить, что в зависимости от конкретного состава могут наблюдаться как «двойной» фотостимулированный эффект — одновременное изменение кинетики темнового спада поверхностного потенциала и начального потенциала зарядки, так и «ординарный» — изменение лишь, скажем, кинетики темнового спада заряда.

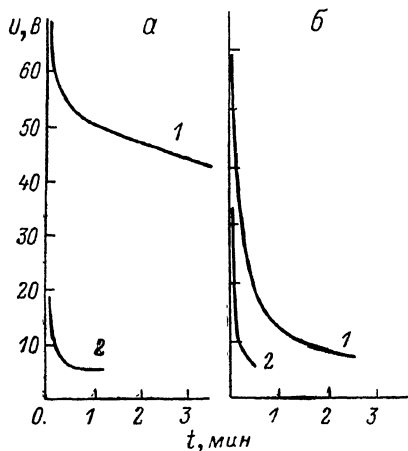


Рис. 1. Темновой спад поверхностного потенциала слоев  $As_{20}Se_{80}$  при отрицательной (а) и положительной (б) зарядке.

1 — исходный образец, 2 — образец, возбужденный белым светом (экспозиция освещенности 5000-60 лк·с).

К примеру, в составах с содержанием мышьяка более 8 ат% хорошо проявляются оба эффекта, тогда как в интервале 2-6 ат% заметно выражено только фотостимулированное изменение кинетики темновой релаксации поверхностного потенциала.

Кратность остаточного явления  $\gamma = (dU^*/dt)/(dU/dt)$ , где  $dU^*/dt$  и  $dU/dt$  — скорости темновой разрядки возбужденного и исходного слоев соответственно, существенно зависит от содержания мышьяка. В аморфном селене фотостимулированное изменение скорости темнового разряда сравнительно мало ( $\gamma \approx 1.06$ ). С ростом концентрации вводимого мышьяка наблюдается увеличение  $\gamma$  на 1-1.5 порядка. В слоях  $As_xSe_{100-x}$  с  $x \geq 20$  ат% происходит некоторое снижение кратности остаточного явления, вызванное,

Параметры темнового спада поверхностного потенциала и их фотостимулированное изменение в слоях  $As_xSe_{100-x}$

Содержание мышьяка, ат%	$\frac{dU}{dt}$ , В/с	$t_{U_0/2}$ , с	$\gamma$	$\frac{\Delta U}{U_0}$
0	$6.7 \cdot 10^{-2}$	276	1.06	0.30
2	$9.7 \cdot 10^{-2}$	150	1.20	—
5	$1.4 \cdot 10^{-1}$	138	1.33	—
8	$9.3 \cdot 10^{-1}$	19	1.61	—
10	1.22	17	2.3	—
15	1.12	18	3.5	0.50
20	1.4	15	1.9	0.51

Примечание. Начальный потенциал зарядки  $U_0 = 37$  В, толщина слоев  $d = 10$  мкм,  $T = 293$  К, предварительное фотовозбуждение интегральным светом с экспозицией  $2000 \cdot 120$  лк·с.

вероятно, значительным увеличением скорости темновой релаксации поверхностного потенциала в самом невозбужденном слое, как это и следует из таблицы. В ней сведены данные по параметрам темновой разрядки и их фотостимулированным изменениям. Через  $t_{U_0/2}$  обозначен период полуспада,  $\Delta U/U_0 = (U_0 - U_0^*)/U_0$  — относительное изменение начального потенциала зарядки.

Примечательно, что «запоминание» фотовозбужденного состояния (или интервала времени, на протяжении которого обнаруживаются фотостимулиро-

ванные изменения параметров темнового разряда) существенно продлевается с увеличением содержания мышьяка: от  $\sim 10$  мин в аморфном селене до  $\geq 10$  ч в слоях  $As_{20}Se_{80}$ .

Обращает на себя внимание и тот факт, что время релаксации возбужденного состояния к равновесному увеличивается при наличии электрического поля, т. е. когда процесс релаксации происходит в присутствии отличного от нуля поверхностного потенциала. В частности, отношение скоростей спада отрицательного потенциала возбужденного образца  $As_{10}Se_{90}$  после выдержки его в темноте 10 мин без поля и соответственно с полем ( $E \approx 2$  В/мкм) составляет  $\sim 1.4$ .

На рис. 2 показана временная эволюция кинетики спада поверхностного потенциала после фотовозбуждения. Как видно, с увеличением времени темновой адаптации, т. е. времени выдержки в темноте возбужденного образца до зарядки его поверхности и регистрации соответствующего спада потенциала, происходит уменьшение фотостимулированных эффектов.

На основе данных рис. 2 и подобных данных для других составов рассчитывалась релаксационная функция  $\psi(\tau) = [U_0 - U_0^*] / [U_0 - U_0^*]$ . Здесь  $U_0$  и  $U_0^*$  — начальные потенциалы зарядки исходного и возбужденного слоев сразу после прекращения экспонирования,  $U_0^*$  — начальный потенциал зарядки возбужденного слоя после его адаптации в темноте на протяжении времени  $\tau$ . Отметим, что релаксационная функция

$\xi(\tau) = \left[ \frac{dU^*}{dt} - \frac{dU^*}{dt} \right] / \left[ \frac{dU^*}{dt} - \frac{dU}{dt} \right]$  (\* и  $\tau$  помечена скорость темнового разряда непосредственно после возбуждения и с временной задержкой  $\tau$ ), определенная аналогично для скорости темновой зарядки, несколько отличается от  $\psi(\tau)$  (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2, б). Из того же рисунка следует, что ни  $\psi(\tau)$ , ни  $\xi(\tau)$  не могут быть описаны единым временем релаксации.

Напомним, что в общем случае [5, 6] источником темновой зарядки слоев аморфного селена является термическая генерация носителей заряда с локализованных состояний в объеме и на поверхности: <sup>1</sup>

$$\frac{dU}{dt} = - \frac{ed}{\epsilon} (J_s + G_b d).$$

Здесь  $J_s$  и  $G_b$  — поверхностная и объемная составляющие скорости генерации,  $e$  — единичный заряд,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость. В этом случае при условии незначительного различия подвижностей  $\mu^e \approx \mu^h$  имеют место генерация и удаление эквивалентного количества электронов и дырок, а сама зависимость  $dU/dt \sim f(t)$  носит бесструктурный характер. Ряду ХСП, однако, свойственна выраженная асимметрия подвижностей электронов и дырок. При таких обстоятельствах термическая генерация сопровождается одновременным формированием пространственного заряда. Процесс может включать в себя либо глубокий захват (скажем, электрона) вслед за термическим переходом электронов и дырок в соответствующие зоны, либо ионизацию глубокого центра с образованием

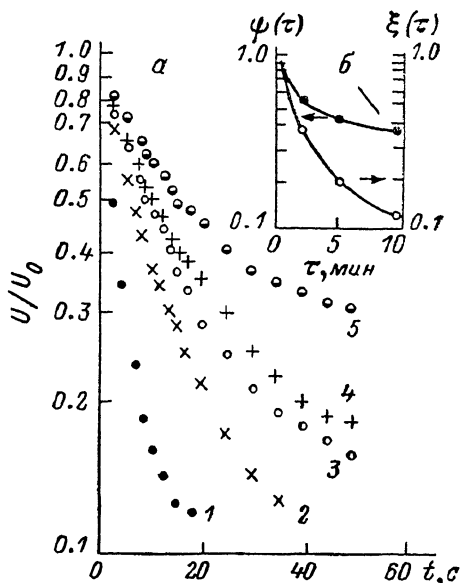


Рис. 2. Изменение кинетики темновой зарядки слоев  $As_{15}Se_{85}$  (а) со временем темновой адаптации после засветки до положительной зарядки и соответствующие релаксационные функции  $\psi(\tau)$  и  $\xi(\tau)$  (б).

$\tau$ , мин: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 90.

<sup>1</sup> Ввиду независимости параметров спада поверхностного потенциала от материала нижнего электрода ( $SnO_2$ , Al,  $SnO_2$  с блокирующим слоем) инжекция носителей из проводящего слоя из дальнейшего рассмотрения исключается.

подвижных носителей (дырок) и синхронной эволюцией пространственного заряда противоположного знака (впервые такая ситуация рассматривалась [7] на примере  $As_{40}Se_{60}$ ). В этих условиях временная зависимость скорости разряда при  $t=t_i$  претерпевает излом, а соответствующие участкам  $t < t_d$  и  $t > t_d$  кинетические уравнения спада поверхностного потенциала имеют вид

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{d^2}{2\epsilon} ekt^{k-1}, \quad \frac{dU}{dt} = -\frac{\epsilon}{2e} \left(\frac{U_0}{d}\right)^2 kt^{k-1}.$$

Укажем на некоторые особенности исследования темновой разрядки в режиме равновесного монополярного обеднения (подразумевается, что она осуществляется за счет обеднения объема слоя более подвижными носителями) и формирования пространственного заряда противоположной полярности). Прежде всего для реализации такого режима и наблюдения перегиба в зависимости  $dU/dt \sim f(t)$  необходимы относительно большие ( $d \geq 10$  мкм) толщины

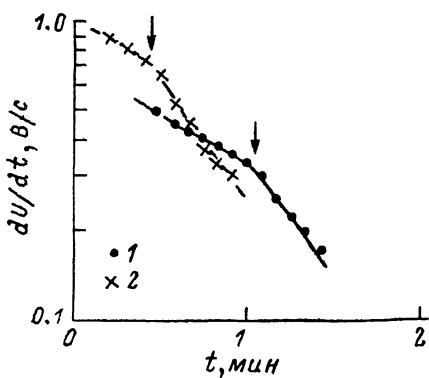


Рис. 3. Форма кривых темнового спада положительного потенциала исходных (1) и фотозобужденных (2) слоев  $As_{10}Se_{90}$ .

Стрелками указаны значения  $t_d$ .

Конкретный вид экспериментальных кривых  $dU/dt \sim f(t)$  (аппроксимация скорости спада степенной зависимостью с наличием в  $t_d$  перегиба), влияние состава, температуры, предварительной засветки позволяют считать, что темновая разрядка пленок  $As_xSe_{100-x}$  ( $0 \leq x \leq 20$  ат %) осуществляется путем ионизации глубоких центров, освобождающих дырки, с синхронным формированием отрицательного пространственного заряда локализованных электронов. Такой эффективный уровень эмиссии дырок, судя по активационной температурной зависимости параметра  $t_d$ , располагается на  $0.8 \div 0.9$  эВ от зоны проводящих состояний.<sup>2</sup>

Увеличение скорости темнового спада потенциала и смещение  $t_d$  в сторону меньших значений с ростом содержания мышьяка и в результате засветки свидетельствуют, очевидно, о возрастании скорости термической генерации с упомянутых центров. Заметим, что значения  $U_d$  (величина потенциала в  $t_d$ ) несколько занижены по сравнению с  $U_0/2$ . Несложно показать, что в отсутствие поверхностной инжекции  $U_d = U_0/2$  при  $t = t_d$ . В образцах исследованных составов  $U_d \approx (1/3 \div 1/4)U_0$ . Таким образом, измерение кинетики темнового разряда слоев ХСП в описанном режиме позволяет наряду со спектроскопией локальных уровней в объеме слоя непосредственно оценивать вклад поверхностной составляющей (инжекции), не прибегая к трудоемкой процедуре, предложенной в [6].

Существенно дополняют данные по темновой разрядке экспериментальные результаты исследований остаточного потенциала. Процесс подготовки образца для измерения остаточного потенциала заключается в следующем. Слой вначале

<sup>2</sup> Оценку энергетического распределения глубоких локализованных состояний можно произвести по анализу параметра  $k$  ( $k$  входит в показатель степенной зависимости скорости разряда), значение которого служит мерой их «размытости» (например,  $k \approx 1$  для дискретного уровня), что, однако, заслуживает отдельного освещения.

заряжают до заданного потенциала  $U_0$ , затем производят освещение его поверхности сильнопоглощаемым светом с интенсивностью в расчете на фотоинжекцию заряда величиной  $Q_0 = CU_0$ , где  $C$  — емкость слоя. В дальнейшем неравновесные носители соответствующей полярности совершают под действием поля дрейф сквозь слой и нейтрализуют находящийся на электроде заряд. В связи с тем что в щели подвижности ХСП имеются глубокие уровни, часть носителей в процессе переноса захватывается ими. Поэтому фоторазрядка происходит не до нулевого значения поверхностного потенциала, а до некоторой конечной величины — остаточного потенциала.

Измерив величину остаточного потенциала  $U_{R_1}$  в однократном цикле зарядка—фоторазрядка, можем определить длину пробега носителей, т. е. расстояние, проходимое носителем под действием единицы поля до захвата глубокой ловушкой,  $\mu\tau_L$ . Согласно [4], значения  $U_{R_1}$  и  $\mu\tau_L$  связаны соотношениями  $U_{R_1}/U_0 \approx 0.5d^2/\mu\tau_L U_0$  при  $U_{R_1} \ll U_0$  и  $U_{R_1}/U_0 \approx 1 - (\mu\tau_L U_0/d^2)$  при  $U_{R_1} \sim U_0$  ( $U_0$  — начальный потенциал зарядки,  $\mu$  — дрейфовая подвижность,

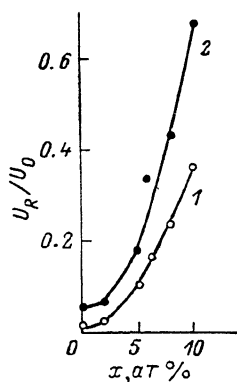


Рис. 4. Композиционная зависимость остаточного потенциала после первого (1) и пятого (2) циклов.

$\tau_L$  — время жизни носителя по отношению к захвату на глубокую ловушку). Для исследуемых слоев остаточный потенциал увеличивается с ростом содержания мышьяка (рис. 4). Например, при введении 5 ат% As в аморфный селен  $U_{R_1}$

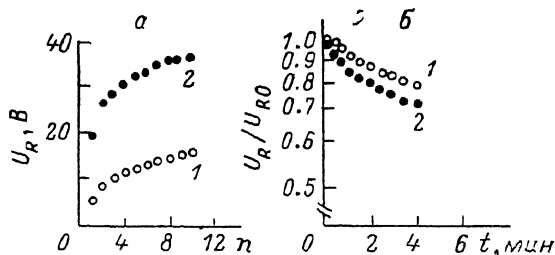


Рис. 5. Изменение остаточного потенциала слоев  $As_2Se_{98}$  через 8—10 циклов (а) и соответствующая изотермическая релаксация остаточного потенциала насыщения (б).

Образцы: 1 — исходный, 2 — фотовозбужденный.

изменяется от 1.9 до 31.1 В, что соответствует уменьшению длины свободного пробега  $\mu\tau_L$  от  $2.6 \cdot 10^{-7}$  до  $1.6 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/В. С учетом определенных из времяпролетных измерений в ксерографическом режиме подвижностей  $\mu^e$  (Se)  $\approx 4.9 \cdot 10^{-3}$  и  $\mu^e$  ( $As_5Se_{95}$ )  $= 3 \cdot 10^{-4}$  см/В·с находим время жизни  $\tau_L^e = 5.3 \cdot 10^{-5}$  с, остающееся практически неизменным при росте содержания As до 5 ат%. Весьма сходна (с введением мышьяка) по своему влиянию на остаточный потенциал предварительная засветка. Так, для состава  $As_5Se_{95}$  она приводит к увеличению  $U_{R_1}$  на 29.8 В. Ввиду того что  $\mu^e$  не претерпевает фотостимулированных изменений, время жизни уменьшается от  $5.3 \cdot 10^{-5}$  до  $2.7 \cdot 10^{-5}$  с.

Если цикл зарядка—фоторазрядка повторять многократно, то, как это показано на рис. 5 на примере слоя  $As_2Se_{98}$ , остаточный потенциал будет проявлять тенденцию к росту (однозначное свидетельство аккумуляции локализованного заряда) и достигать насыщения через 8—10 циклов. При этом характерно, что величина остаточного потенциала в первом цикле  $U_{R_1}$  и значение остаточного потенциала насыщения  $U_{R_s}$  значительно увеличиваются в предварительно фотовозбужденном образце. Физическая трактовка выхода  $U_R$  на насыщение может быть двойкой: 1) наступил кинетический баланс между захватом носителей уровнями и их освобождением; 2) достигнуто предельное (для конкретных экспериментальных условий) заполнение имеющихся ловушек. Анализ потенциалов насыщения при вариации «скважности» циклов в пределах 0.5÷5 с и температуры в диапазоне 283÷300 К позволяет отдать предпочтение варианту 2. Некоторое различие в форме кривых роста  $U_R$  и  $U_{R_s}$  с количеством циклов предполагает «неравноправность» имеющихся в щели подвижности исходных и фотовозбужденных слоев глубоких уровней в плане накопления ими заряда.

Тот факт, что  $U_R^*$  на начальном этапе резке растет, чем  $U_R$ , свидетельствует об увеличении концентрации ловушек с большим по сравнению со средним сечением захвата. С учетом пространственной однородности локализации заряда можно оценить, исходя из простого соотношения  $U_{R_s} = Ne (d^2/2e)$  (где  $U_{R_s}$  — остаточный потенциал насыщения), плотность  $N$  аккумулялированного глубокими ловушками заряда:  $3.1 \cdot 10^{14}$ ,  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. В результате фотостимулированной трансформации уровней эти значения составляют  $3.4 \cdot 10^{14}$  и  $1.1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup> соответственно для Se и As<sub>10</sub>Se<sub>90</sub>.

Характер темновой релаксации остаточного потенциала контролируется спектром времен освобождения с локализованных состояний:  $U_{R_s} = \sum_i C_i \exp[-t/\tau_i]$ .

Здесь  $\tau_i^{-1} = \nu_i \exp(-E_i/kT)$  — время освобождения с  $i$ -ловушки,  $\nu_i$  — частотный фактор,  $E_i$  — глубина залегания ловушки. Из анализа кривых изотермического спада  $U_{R_s} \sim f(t)$ , полученных при нескольких температурах, следует, что глубокие уровни располагаются на  $\sim 0.85$  и  $\sim 1.0$  эВ от зоны проводящих состояний дырок и электронов в аморфном селене. С введением мышьяка прослеживается уменьшение глубины их залегания: в As<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> примерно до 0.8 и 0.93 эВ соответственно. Заслуживает внимания и факт некоторого «обмельчания» характерных уровней в результате фотостимулированных превращений, качественным свидетельством чего служит увеличение скорости темновой релаксации  $U_{R_s}^*$  фотовозбужденных слоев (рис. 5, б). Восстановление равновесного состояния фотовозбужденных слоев, по данным измерений остаточного потенциала, подчиняется тем же закономерностям, что и фотостимулированное изменение параметров темновой разрядки.

В заключение затронем вопрос о природе глубоких уровней, «активность» которых явствует из вышеприведенных результатов. Мы склонны отождествить их с собственными дефектными состояниями  $C_3^+$ ,  $C_1^-$ , обязанными своим происхождением [8] нарушению нормальной координации атома халькогена.  $C_3^+$  выступает в качестве центра захвата электронов (или центра эмиссии дырок),  $C_1^-$ , наоборот, функционирует как дырочная ловушка (центр эмиссии электронов). В условиях термодинамического равновесия  $C_3^+$  и  $C_1^-$  присутствуют примерно в равных концентрациях. Резонно, на наш взгляд, приписать темновую разрядку слоев As<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub> диссоциированным парам  $C_3^+$ ,  $C_1^-$ . В этом убеждает увеличение скорости спада поверхностного потенциала с ростом содержания мышьяка. Действительно, поскольку в Se выгоднее формирование ассоциированных пар  $C_3^+$ ,  $C_1^-$ , чем диссоциированных, то и скорость разряда здесь будет наименьшей. С введением мышьяка доля диссоциировавших пар дефектов возрастает и сказывается на усилении термической генерации, т. е. на увеличении  $dU/dt$ . Отсутствие сигнала ЭПР [4] также может быть отнесено в пользу термической генерации с диамагнитных  $C_3^+$ ,  $C_1^-$  центров. Предварительное фотовозбуждение, по-видимому, влияет одинаково (введение мышьяка): образуется дополнительная к имеющейся концентрация дефектов типа  $C_3^+$  и  $C_1^-$ , что, в свою очередь, приводит к увеличению темпа термической генерации. Изотермическая релаксация метастабильных фотовозбужденных центров к равновесию будет определяться не только исключительно параметрами самих центров, но и спецификой рекомбинационных процессов (см., например, высказанные в [9] оригинальные идеи на этот счет) в реальных условиях их протекания (значение температуры, наличие электрического поля). По характеру восстановления исходного состояния результаты релаксации остаточного потенциала и темновой разрядки аналогичны. Разница состоит в том, что для первых метастабильные центры после фотовозбуждения заполняются носителями, в то время как для вторых исследуются незаселенные центры.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Kolomiets B. T., Ljubin V. M. // Phys. St. Sol. 1973. V. 17. N 1. P. 11—46.  
 [2] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.  
 [3] Гренишин С. Г. Электрофотографический процесс. М., 1970. 376 с.  
 [4] Abkowitz M., Enck R. C. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7402—7411.

- [5] Kubilius A., Petretis Br., Archipov V. I., Rudenko A. I. // J. Phys. .D: Appl. Phys. 1985. V. 18. N 5. P. 901—909.
- [6] Schein L. B. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 8. P. 3451—3457.
- [7] Melnik A. R. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 35-36. N 2. P. 837—842.
- [8] Kastner M., Adler D., Fritzsche H. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 22. P. 1504—1507.
- [9] Барановский С. Д., Карпов В. Г., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 3. С. 278—288.

Ужгородский  
государственный университет

Получена 1.06.1988  
Принята к печати 2.09.1988

---