

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СТЕКЛООБРАЗНОГО СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА, ФОТОТЕРМОЛЕГИРОВАННОГО ЦИНКОМ

Колобов А. В., Любин В. М., Тагирджанов М. А.

Исследованы пленки стеклообразного сульфида мышьяка, фототермолегированного цинком, которые значительно низкоомнее нелегированных пленок сульфида мышьяка и обладают свойством отрицательной фотопроводимости (ОФП), наблюдающейся в широком диапазоне температур, напряженностей электрического поля, интенсивностей и длин волны возбуждающего света, причем кратность ОФП велика. Показано, что наличие ОФП обусловлено многослойной структурой образца. Результаты анализируются в рамках модели, основанной на наличии в материале неоднородностей.

Как уже сообщалось [1, 2], цинк обладает свойством растворяться в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) под воздействием света при температуре $\geq 80^\circ\text{C}$. Этот процесс получил название фототермолегирования ХСП металлом.

Концентрация цинка в продукте реакции, протекающей между сульфидом мышьяка и цинком в процессе фототермолегирования, достигает 50 ат.%, [3], т. е. можно говорить о получении пленок нового аморфного¹ материала с высоким содержанием цинка, который традиционными способами получить не удавалось.

В работе [2] отмечался ряд необычных свойств таких пленок, в частности их отрицательная фотопроводимость (ОФП). Результаты подробного изучения электрических и фотоэлектрических свойств фототермолегированных пленок приводятся в настоящей работе.

М е т о д и к а

Исследуемые образцы приготавливались последовательным испарением в вакууме ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Тор) сульфида мышьяка и цинка на стеклянные или кварцевые подложки. Толщины пленок контролировались в процессе нанесения кварцевым измерителем толщины КИТ-1 и составляли для сульфида мышьяка ~ 8000 , а для цинка ~ 3000 и ~ 300 Å. Фототермолегирование проводилось при освещении образца белым светом при $\sim 80^\circ\text{C}$ либо на воздухе, либо в атмосфере гелия. Образцы были снабжены Al- или Au-электродами и имели планарную конструкцию. Зазор между электродами составлял ~ 2 мм. Температурные исследования проводимости и фотопроводимости проводились в диапазоне от комнатной температуры до $+125^\circ\text{C}$.

Э к с п е р и м е н т а л ь н ы е р е з у л ь т а т ы

1. *Электрические свойства.* При фототермолегировании пленок As_2S_3 цинком на воздухе происходит резкое изменение их электрических свойств. Так, термоэдс образцов становится отрицательной, а их сопротивление при комнатной

¹ Авторы выражают благодарность М. Е. Бойко за снятие дебаеграмм, показавших аморфность материала.

температуре для образцов с толщиной исходного слоя цинка $\sim 3000 \text{ \AA}$ падает более чем на 9 порядков величины.

Для того чтобы проверить однородность состава и свойств по толщине образцов, проводилось их травление в 1%-й HNO_3 , которая травит продукт реакции цинка с As_2S_3 и практически не травит стеклообразный As_2S_3 . При этом толщины стравленных прослоек измерялись с помощью профилометра Talyster. В результате была установлена существенная неоднородность образцов. После стравливания тонкой ($\leq 300 \text{ \AA}$) прослойки с поверхности образца его сопротивление при комнатной температуре повышалось приблизительно на 3 порядка величины. Последующее стравливание слоя продукта реакции, толщина которого составляла $\sim 7000 \text{ \AA}$, приводило к повышению сопротивления образца более чем на 6 порядков. Таким образом, образец состоит из тонкой низко-

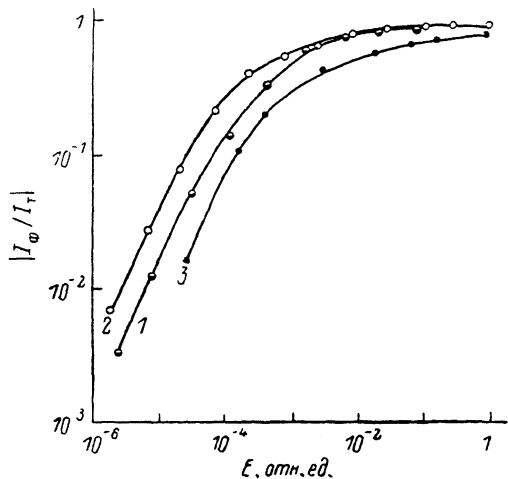


Рис. 1. Зависимости фототока от интенсивности возбуждающего света.

λ , нм: 1 — 400, 2 — 600, 3 — 750.

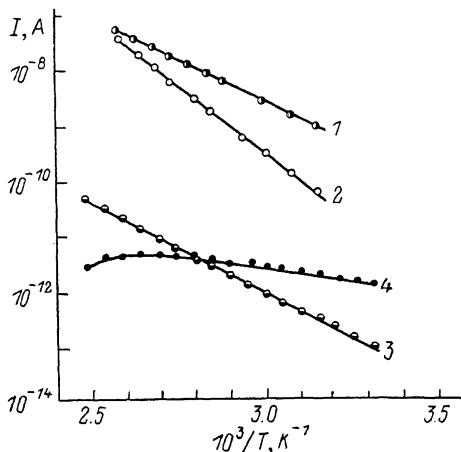


Рис. 2. Температурные зависимости темнового тока (I) и тока при освещении (2) в полной структуре, темнового тока (3) и фототока (4) в образце со стравленной поверхностной прослойкой.

омной поверхностной прослойки, промежуточного слоя продукта реакции и слоя сульфида мышьяка.

По полученным значениям сопротивлений и толщин прослоек сделана оценка при комнатной температуре величин проводимости поверхностной прослойки $\sigma \geq 10^{-4}$ и слоя продукта реакции $\sigma = (0.5 \div 1) \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Значения энергии активации проводимости поверхностной прослойки лежат в интервале $0.45 \div 0.6$, а продукта реакции — в интервале $0.65 \div 0.75$ эВ. Полученные значения энергии активации проводимости (~ 1.2 эВ) и проводимости при комнатной температуре As_2S_3 ($\sigma \approx 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) хорошо согласуются с литературными данными [4].

Для выяснения природы поверхностной прослойки были проведены опыты по фототермолегированию пленок As_2S_3 цинком в атмосфере гелия без выноса образца на воздух после изготовления. В этом случае сопротивление образца приблизительно соответствовало сопротивлению фототермолегированного на воздухе образца со стравленной поверхностной прослойкой.

2. *Фотоэлектрические свойства.* Для фототермолегированных на воздухе образцов характерно наличие ОФП. Все фотоэлектрические характеристики слабо зависят от материала электродов и от того, освещались или не освещались электроды при засветке образца. На характеристики образцов существенно влияет толщина исходного слоя цинка.

а) В образцах с толстым ($\sim 3000 \text{ \AA}$) исходным слоем цинка при широком варьировании температуры, приложенного напряжения, интенсивности и длины волны возбуждающего света наблюдалась только отрицательная фото-

проводимость, причем кратность ОФП, т. е. отношение темнового тока к световому ($\alpha = I_{\tau}/I_{\text{св}}$), достигала значений $\alpha > 10$. Вольтамперные характеристики темнового и светового токов линейны в интервале напряженностей электрического поля $0.5 \div 1500$ В/см, т. е. в указанном диапазоне полей кратность ОФП от поля не зависит.

На рис. 1 приведены зависимости фототока от интенсивности возбуждающего света для трех длин волн. Эти зависимости близки к линейным при малых и насыщаются при больших интенсивностях возбуждения.

Спектральная характеристика ОФП, полученная при малых интенсивностях света в области линейности зависимости фототока от интенсивности света, имеет широкий максимум в области $500 \div 600$ нм.

Температурные зависимости темнового тока и тока при освещении для одного из типичных образцов приведены на рис. 2 (кривые 1, 2). Температур-

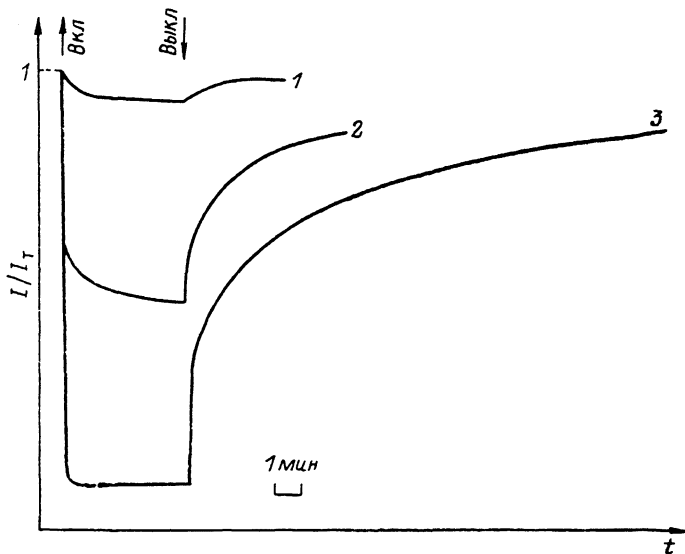


Рис. 3. Кинетика ОФП.

Интенсивность возбуждающего света, Вт/см²: 1 — $4 \cdot 10^{-2}$, 2 — $4 \cdot 10^{-7}$, 3 — $4 \cdot 10^{-4}$.

ная зависимость светового тока может быть охарактеризована значениями энергии активации, лежащими в интервале $0.7 \div 0.8$ эВ.

На рис. 3 представлена кинетика ОФП при комнатной температуре для трех значений интенсивности возбуждающего света с длиной волны 600 нм. Видно, что при малой интенсивности времена нарастания и спада сравнительно велики и сравнимы между собой. При увеличении интенсивности время нарастания ОФП уменьшается, а время спада увеличивается, и при максимальной интенсивности для кинетики характерна резкая асимметрия: время нарастания не превышает нескольких секунд, а время спада достигает десятка минут. При повышении температуры до 70°C асимметрия сохраняется, хотя время спада ОФП уменьшается до нескольких секунд. Температурная зависимость времени спада ОФП носит активационный характер с энергией активации ~ 1.0 эВ.

В фототермолегированных образцах со стравленной поверхностной прослойкой ОФП отсутствует и наблюдается обычная «положительная» фотопроводимость (ПФП) с кратностью $\alpha = (I_{\text{св}}/I_{\tau}) > 10$. Температурные зависимости темнового тока и фототока для таких образцов приведены на рис. 2 (кривые 3, 4). Они могут быть охарактеризованы значениями энергии активации, лежащими соответственно в интервалах $0.65 \div 0.75$ и $0.19 \div 0.25$ эВ (в последнем случае имеется в виду низкотемпературная область). Следует отметить, что ОФП не наблюдалась и в фототермолегированных в атмосфере гелия образцах.

б) Образцы с тонким ($\sim 300 \text{ \AA}$) исходным слоем цинка отличались тем, что в них в зависимости от интенсивности возбуждающего света наблюдалась как

отрицательная, так и положительная фотопроводимость. При этом кратность ОФП не превышала $\alpha=1.5$.

На рис. 4 показана кинетика фотоответа одного из образцов при различных значениях интенсивности света. При малых интенсивностях наблюдается кинетика фотоответа, типичная для образцов с толстым исходным слоем цинка,

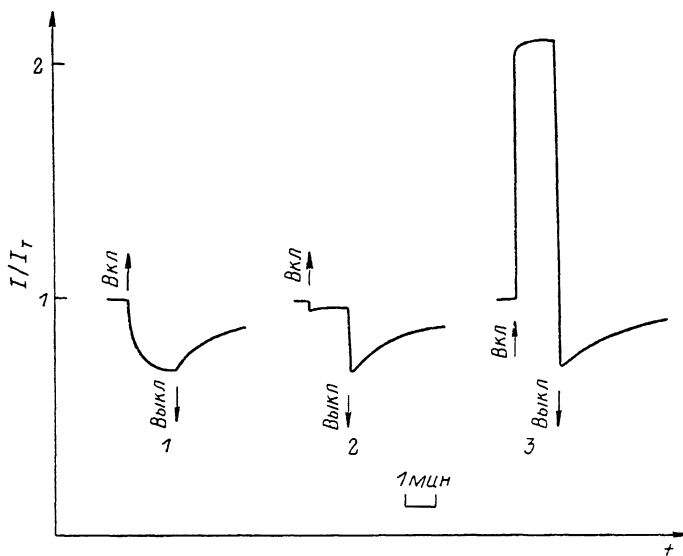


Рис. 4. Кинетика ОФП для образца с тонким исходным слоем цинка. Интенсивность возбуждающего света, Вт/см²: 1 — $4 \cdot 10^{-6}$, 2 — $4 \cdot 10^{-5}$, 3 — $4 \cdot 10^{-4}$.

при больших интенсивностях (область «положительной» фотопроводимости) — отрицательный выброс фототока при включении света. При освещении в области нулевых значений стационарного фототока отрицательный выброс значительно превышает стационарную величину фототока. Соответствующая стационарная зависимость фототока от интенсивности возбуждающего света приведена на

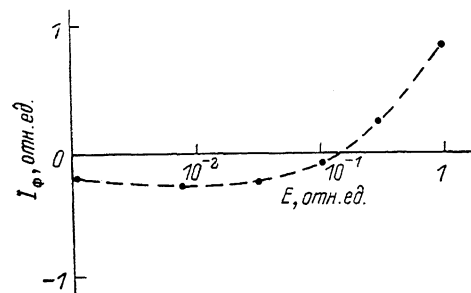


рис. 5. Поведение этих образцов напоминает поведение пленок стеклообразного As_2Se_3 , фотолегированных серебром, описанных в работе [6].

Постепенное стравливание низкоомной поверхностной прослойки на образ-

Рис. 5. Зависимость фототока от интенсивности возбуждающего света для образца с тонким исходным слоем цинка.

цах этого типа приводит к росту темнового сопротивления образца, при этом точка перехода ЛАХ от ОФП к ПФП сдвигается в сторону все меньших интенсивностей, затем ОФП исчезает.

Заметим в заключение, что нами были исследованы фототермолегированные цинком слои As_2Se_3 , в которых также наблюдалась значительная ОФП.

Обсуждение результатов

Из вышеизложенного видно, что целый ряд свойств фототермолегированных образцов определяется тем, что они имеют сложную структуру, а именно состоят из низкоомной поверхностной прослойки, слоев продукта реакции и сульфида мышьяка. Опыты по фототермолегированию образцов в атмосфере гелия позволяют связать появление низкоомной поверхностной прослойки с воздействием либо кислорода, либо паров воды. Можно предположить, что

прослойка состоит из окиси или гидрата окиси цинка. Наличие последнего на поверхности фототермолегированного на воздухе образца было подтверждено фотоэлектронной спектроскопией.²

Появление на поверхности образца пленки окиси цинка, для которой характерен электронный тип проводимости, позволяет понять наблюдавшееся при фототермолегировании изменение знака термоэдс. Имеющихся данных недостаточно для того, чтобы точно охарактеризовать состав и структуру поверхностной прослойки, но, по-видимому, сочетание окиси и гидрата окиси цинка объясняет наблюдавшиеся значения проводимости ($10^{-3} \div 10^{-4}$ Ом⁻¹·см⁻¹) и энергии активации проводимости (0.45 ÷ 0.6 эВ) поверхностной прослойки.

Для продукта реакции между цинком и As₂S₃ характерна энергия активации проводимости, равная ~0.7 эВ. Если вспомнить, что оптическая ширина запрещенной зоны этого материала ~2.1 эВ [2], то следует сделать вывод о том, что уровень Ферми в нем смещен относительно середины запрещенной зоны. В продукте реакции наблюдается «положительная» фотопроводимость, температурная зависимость ее в виде кривой с максимумом при температуре, при которой значения фототока сравниваются со значениями темнового тока (рис. 2, кривые 3, 4), типична для большинства изученных ХСП [6].

Наибольший интерес представляет ОФП, наблюдаемая в фототермолегированных образцах. Она примечательна тем, что в отличие от многих известных случаев [5, 7, 8] наблюдается в широком диапазоне температур, напряженностей электрического поля, интенсивностей и длин волн возбуждающего света, и изменение проводимости при освещении весьма велико.

В числе моделей, предложенных для объяснения ОФП в различных полупроводниках, можно выделить следующие: рекомбинационную [9], модель, связанную с уменьшением подвижности при освещении [10], а также модель, основанную на наличии в материале каких-либо неоднородностей, например неоднородностей концентрации примесных центров, и образовании за счет этого высокоомных включений в низкоомной матрице полупроводника [11].

Последняя модель представляет для нас наибольший интерес, поскольку в нашем случае определяющую роль, по-видимому, играет многослойность образца, которую следует рассматривать как предел неоднородности. Действительно, как это показано выше, при полном стравливании поверхностной прослойки ОФП исчезает. Вместе с тем трудно предположить, что ОФП обусловлена только поверхностной прослойкой. Окись цинка — широкозонный полупроводник, и едва ли в тонком слое этого материала может эффективно поглощаться свет с энергией квантов 1.5 ÷ 3.0 эВ, вызывающий наблюдаемую ОФП, а потому можно предположить, что поглощение света, вызывающее ОФП, происходит в основном в слое продукта реакции.

Модель [11] предполагает генерацию в высокоомных включениях, светом из области примесного поглощения, неравновесных носителей заряда, которые, преодолевая барьер на границе высокоомной и низкоомной областей, попадают в низкоомную область, при этом барьер повышается и область объемного заряда охватывает большую, чем раньше, часть низкоомной прослойки, уменьшая проводимость образца. Необходимость преодоления носителями барьера ведет к существенной затянутости кинетики ОФП.

Авторы [11] считают, что предложенный ими механизм ОФП можно реализовать на модельной структуре, представляющей собой тонкую низкоомную пленку на высокоомной подложке. Нетрудно видеть, что именно такой случай реализуется в данной работе. Если считать, что поверхностная прослойка состоит из окиси цинка, которая является электронным полупроводником, и допустить, что неравновесные электроны, рождаемые собственным поглощением в продукте реакции, малоподвижны, например, из-за захвата на глубокие состояния, в то время как неравновесные дырки подвижны, что типично для ХСП, то модель [11] применима для объяснения ОФП в фототермолегированных образцах.

² Авторы благодарят Ю. П. Костикова за предоставление этих данных.

Переход от ОФП к ПФП в образцах с тонким исходным слоем цинка, по-видимому, связан с конкуренцией двух явлений: ОФП в двухслойной структуре продукт реакции—поверхностная прослойка и ПФП в продукте реакции.

Л и т е р а т у р а

- [1] Колобов А. В., Любин В. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 8. С. 2522—2524.
- [2] Kolobov A. V., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Taguirdzhanov M. A. // Sol. St. Commun. 1985. V. 54. N 5. P. 379—382.
- [3] Bedel'bayeva G. E., Kolobov A. V., Kolomiets B. T., Lyubin V. M., Taguirdzhanov M. A. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-98. P. 1243—1246.
- [4] Стеклообразный сульфид мышьяка и его сплавы. Кипшинев, 1981. 212 с.
- [5] Ганин В. М. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 1. С. 182—183.
- [6] Kolomiets B. T., Lyubin V. M. // Phys. St. Sol. 1973. V. 17. N 1. P. 11—46.
- [7] Абдуллаева С. Г., Алиев В. А., Мамедов Н. Т., Шейнкман М. К. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 10. С. 1787—1790.
- [8] Ибрагимов В. Ю., Колчанова Н. М., Наследов Д. Н., Талалакин Г. Н. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 1. С. 53—57.
- [9] Stöckmann F. // Zs. Phys. 1955. V. 143. N 3. P. 348—356.
- [10] Парицкий А. Г., Рывкин С. М. // ФТП. 1967. Т. 1. В. 5. С. 718—723.
- [11] Петросян С. Г., Шик А. Я. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 7. С. 1355—1360.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 18.10.1988
Принята к печати 11.11.1988