

Влияние примеси олова на кинетику фотопроводимости тонких аморфных слоев селенида мышьяка

© М.С. Иову, Е.П. Коломейко, С.Д. Шутов

Институт прикладной физики Академии наук Молдовы,
277028 Кишинев, Молдавия

(Получена 1 июля 1996 г. Принята к печати 20 ноября 1996 г.)

В термически напыленных пленках As_2Se_3 и $As_2Se_3 + 0.1 \text{ ат\% Sn}$ примесь олова заметно влияет на кинетику фотопроводимости при ступенчатом оптическом возбуждении. Добавление олова гасит "вспышку" на участке нарастания фототока, устраняет зависимость формы спада от интенсивности возбуждения, приводит к температурно-зависимой отсрочке начала рекомбинации. Эффект примеси связывается с усилением захвата на глубокие локализованные состояния, порождаемые введением олова.

1. Введение

Известно, что примеси оказывают слабое влияние на электрофизические характеристики халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), если они вводятся в процессе термического синтеза стекла. Однако при "холодном" легировании (модифицировании), когда вещество находится вне термического равновесия, некоторые примеси, например Ni и Fe в As_2Se_3 , электрически активны [1]. Практический интерес представляет эффект примеси в термически напыленных аморфных пленках ХСП, которые характеризуются большей структурной разупорядоченностью, чем массивные стекла. Так, если модифицирование селенида мышьяка присесями Bi и Sn не влияет на положение уровня Ферми [1], то в напыленных аморфных пленках $As_2Se_3Bi_x$ ($x = 0.001; 0.01$ и 0.1) обнаружены значительные изменения оптических свойств и электропроводности, указывающие на кластерный микрогетерогенный характер структуры этих пленок [2]. Подобным же образом в термически напыленных пленках $As_2Se_3Sn_x$ ($x = 0.1-3.5 \text{ ат\%}$) фотопроводимость много выше, чем у образцов массивного стекла того же состава при сохранении низкого значения темновой проводимости. Использование слоев As_2Se_3Sn в пленочных структурах зарядовой записи оптической информации значительно повышает фотоэлектрическую чувствительность [3,4]. С помощью методики измерения времени пролета в пленках As_2Se_3Sn недавно было установлено [5], что добавление олова к As_2Se_3 приводит к значительному росту дрейфовой подвижности и замедлению рекомбинации. Цель настоящего сообщения — показать, что параметры процесса релаксации фотопроводимости в пленках As_2Se_3 также заметно изменяются под влиянием малой добавки олова. Кинетика фотопроводимости исследовалась при ступенчатом оптическом возбуждении, которое наряду со спадом фотопроводимости дает возможность наблюдать и процесс ее нарастания.

2. Условия эксперимента

Олово в количестве 1 ат% вводилось в шихту при термическом синтезе исходного материала для напыления. Синтез проводился путем расплавления шихты в

откачанной кварцевой ампуле с последующей выдержкой при температуре 1100°C и медленным охлаждением в режиме выключенной печи. Пленки As_2Se_3 и As_2Se_3Sn толщиной 1.5–10.0 мкм были получены дискретным термическим напылением в вакууме на стеклянные подложки. Образцы имели сэндвич-конфигурацию с двумя напыленными электродами, из которых верхний был полупрозрачным. Фотопроводимость возбуждалась светом гелий-неонового лазера ЛГН-108, для прерывания света применялся фотозатвор со временем срабатывания 10^{-3} с. Интенсивность света $F_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ могла быть уменьшена с помощью калиброванных светофильтров. Дополнительную подсветку ($\Phi = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) создавали светом лампы накаливания КГМ-100, пропущенным через фильтр-пленку из селенида мышьяка для получения однородного оптического возбуждения в образце. Кривые релаксации фотопроводимости регистрировались с постоянной времени, не превышавшей 0.3 с, на двухкоординатном самописце ENDIM 622 01 с помощью электрометрического усилителя У5-11.

3. Экспериментальные результаты

Картина нестационарной фотопроводимости при включении и выключении возбуждения в пленках As_2Se_3 и As_2Se_3Sn показана на рис. 1, *a* и *b*, соответственно, для комнатной температуры и трех значений интенсивности света. Как видно, характер релаксации фототока заметно изменяется при введении олова. В легированном материале фототок на участке нарастания проходит через максимум до того как достигается стационарное состояние (так называемая "вспышка"), тогда, как в пленках с оловом, фототок монотонно растет до выхода на стационарное значение. Значительные отличия видны также и на спаде фототока после выключения света. На рис. 2 спадающие участки релаксации в рассматриваемых образцах представлены в двойном логарифмическом масштабе. Если при увеличении интенсивности света характер спада в легированных образцах (кривые 1–3) почти не изменяется, то в нелегированных пленках As_2Se_3 (кривые 4–6) фототок резко уменьшается, особенно на конечной части спада (при $t > 2$ с). Добавка олова

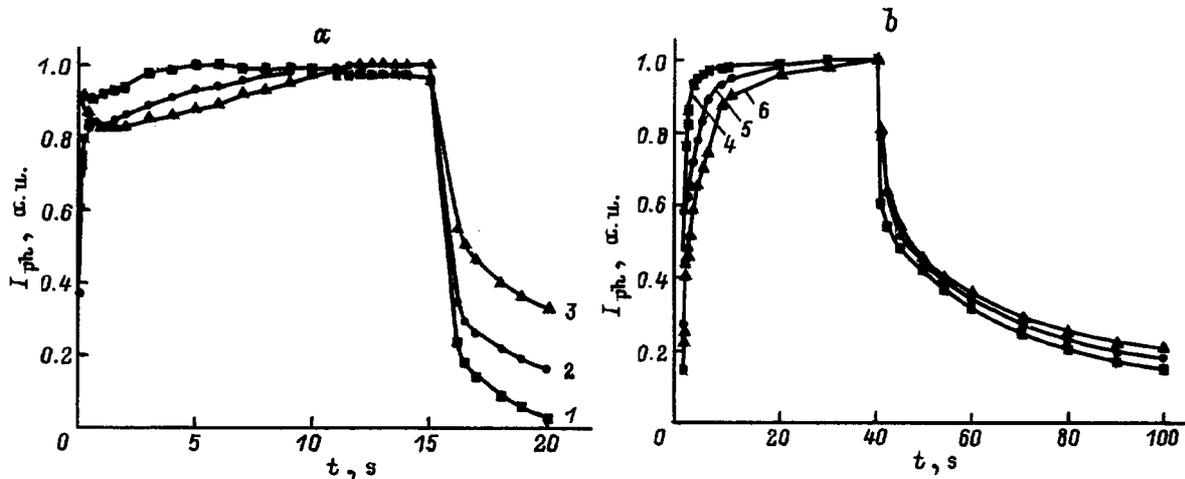


Рис. 1. Релаксация фототока при включении и выключении света в пленках ($L = 10 \mu\text{м}$) As_2Se_3 (a) и $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ (b). Кривые нормированы к максимальному значению фототока. Температура 288 К (a) и 290 К (b). Интенсивность возбуждения F , $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1, 4 — 10^{15} ; 2, 5 — 10^{14} ; 3, 6 — 10^{13} .

”выключает” воздействие интенсивности генерации на скорость спада и придает кинетике спада степенной характер во всем исследованном интервале времен (рис. 3). Напротив, в нелегированных пленках темп релаксации, вначале более высокий, постепенно замедляется, приближаясь по величине к значениям, характерным для образцов с оловом, и к такому же характеру изменения с ростом времени. Из рис. 3 видно также, что мгновенное значение параметра времени спада в образцах с оловом всегда больше, чем в нелегированных образцах.

Эффект изменения температуры (рис. 4) противоположен влиянию интенсивности света на кинетику спада фототока. Рост температуры значительно увеличивает скорость спада в пленках с оловом (кривые 1–3) и сравнительно слабо влияет на спад в нелегированных образцах (кривые 4–6). При достаточно высокой температуре ($T = 350 \text{ К}$) скорости спада нелегированных

и легированных пленок сближаются. Таким образом, повышение температуры образца устраняет задержку релаксации, обусловленную введением примеси олова. Аналогичный эффект имеет и постоянная подсветка (рис. 5), действующая и после снятия основного возбуждения.

4. Обсуждение результатов

Релаксация фотопроводимости в аморфном As_2Se_3 находит удовлетворительную интерпретацию в рамках модели многократного захвата на глубокие ловушки, квазинепрерывно распределенные по энергии в запрещенной зоне по подвижности стеклообразного полупроводника [6–8]. Использование этой модели позволяет понять и другие специфические для ХСП неравновес-

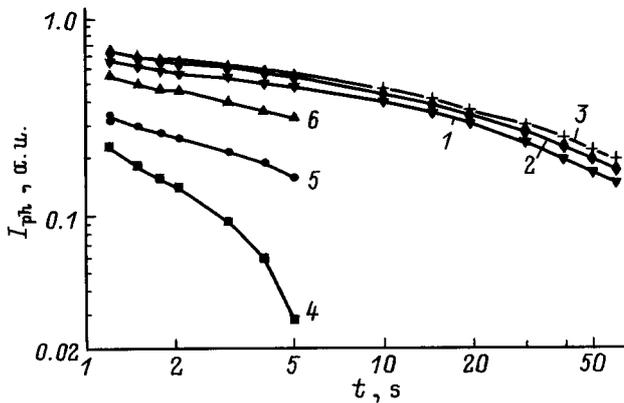


Рис. 2. Релаксация фототока при выключении света в образцах $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ (1–3) и As_2Se_3 (4–6) при различной интенсивности возбуждения F , $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1, 4 — 10^{15} ; 2, 5 — 10^{14} ; 3, 6 — 10^{13} . Температура 290 К (1–3) и 288 К (4–6).

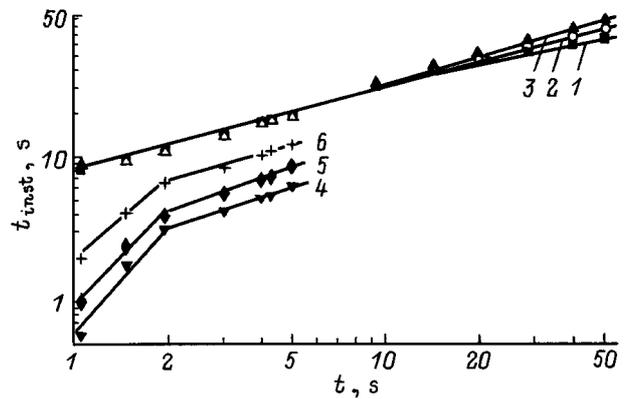


Рис. 3. Изменение мгновенного времени релаксации $\tau_{\text{inst}} = -i_{\text{ph}} / (di_{\text{ph}}/dt)$ со временем спада фототока в образцах $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ (1–3) и As_2Se_3 (4–6) при различной интенсивности возбуждения F , $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1, 4 — 10^{15} , 2, 5 — 10^{14} , 3, 6 — 10^{13} . Температура 290 К (1–3) и 288 К (4–6).

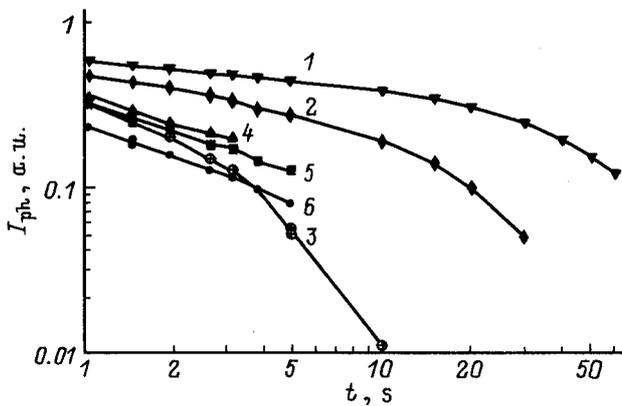


Рис. 4. Релаксация фототока на участке спада в образцах $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ (1–3) и As_2Se_3 (4–6) при различных температурах T , К: 1 — 290, 2 — 313, 3 — 345, 4 — 288, 5 — 304, 6 — 341. Интенсивность возбуждения $F = 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

ные процессы, такие как дисперсионный транспорт и индуцированное оптическое поглощение. Анализ этих процессов приводит к экспоненциальной форме распределения плотности локализованных состояний по энергии вида $g(E) = (N_t/kT_0) \exp(-E/kT_0)$, где N_t — полная плотность локализованных состояний и T_0 — параметр распределения. Для As_2Se_3 в интервале энергий $E = 0.2\text{--}0.6$ эВ выше края проводящих состояний $kT_0 = 0.05$ эВ и $N_t \leq 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [8]. Поэтому мы примем эту модель в качестве основы для обсуждения результатов по релаксации фотопроводимости, считая, что она верна для пленок As_2Se_3 , и имея целью выяснить, что изменяется при введении примеси олова.

Как уже отмечалось, наиболее заметной особенностью участка нарастания фототока в As_2Se_3 (рис. 1) является наблюдаемый при определенных условиях необычный "вспышечный" характер релаксации, которого нет в образцах с оловом. Вспышечная кинетика фотопроводимости в ХСП неоднократно привлекала внимание и часто связывалась с эффектами перераспределения зарядов вблизи электродов. Однако в работах [8–10] было показано, что вспышка в нарастании естественно вытекает из модели многократного захвата при достаточно высоких уровнях генерации, когда определяющим становится бимолекулярный механизм рекомбинации (БР). Причиной появления вспышки является зависящая от времени нестационарная рекомбинация, интенсивность которой изменяется с концентрацией захваченных неравновесных дырок. Эти предсказания модели были подтверждены экспериментально на пленках селенида мышьяка [9,10]. На нарастающей части релаксации фототок после включения возбуждения определяется захватом на экспоненциально распределенные по энергии локализованные состояния и монотонно растет по степенному закону $i_{\text{ph}} \propto t^\alpha$, где α так называемый дисперсионный параметр ($\alpha < 1$), зависящий от температуры T и характеристики T_0 квазинепрерывного распределения локализованных состояний: $\alpha = T/T_0$.

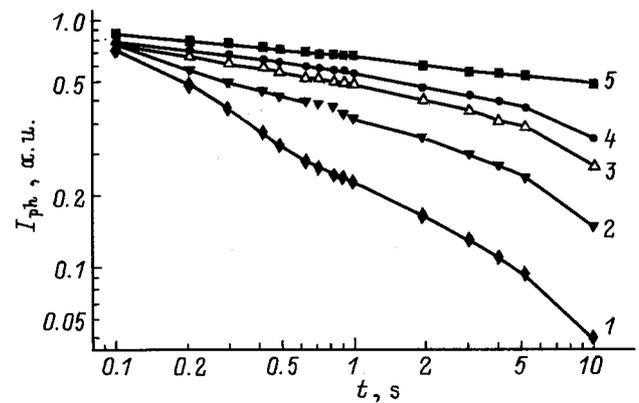


Рис. 5. Релаксация фототока на участке спада в образцах $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ при различных уровнях постоянной подсветки Φ , $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. 1 — $3 \cdot 10^{14}$, 2 — $3 \cdot 10^{12}$, 3 — $2.7 \cdot 10^{11}$, 4 — $9 \cdot 10^{10}$, 5 — 0. Температура 290 К.

Вспышка возникает при условии сильной рекомбинации (БР), если скорость рекомбинации превышает скорость захвата даже тогда, когда заполнение ловушек не достигнуто. Это подтверждается исчезновением вспышки при понижении интенсивности возбуждения как следствие перехода от бимолекулярного механизма рекомбинаций к мономолекулярному (МР). Отсутствие вспышки на нарастании фототока в образцах с оловом указывает на усиление захвата, так как генерация носителей фототока при тех же интенсивностях возбуждения сбалансирована захватом, а не рекомбинацией.

Согласно расчетам [9,10], момент t' , когда в кинетике фототока рекомбинация начинает преобладать над захватом, пропорционален полной плотности локализованных состояний N_t :

$$t' = \tau_0(N_t/N_c)(\tau_R/\tau_0)^{1/\alpha} \quad (1)$$

(здесь τ_0 — время жизни дырок по отношению к захвату на все локализованные состояния, N_c — плотность делокализованных состояний, τ_R — время жизни неравновесных дырок по отношению к рекомбинации). Как видно из рис. 1, при добавлении олова этот момент времени сдвигается в сторону больших времен в 2–8 раз (в нарастании).

Анализ спада фотопроводимости из стационарного состояния после выключения света в модели многократного захвата приводит к степенной зависимости нестационарного фототока от времени, состоящей из трех участков, на которых скорость спада последовательно возрастает [10]. На начальном участке спада плотность делокализованных носителей убывает благодаря захвату на локализованные состояния и $i_{\text{ph}} \propto t^{-(1-\alpha)}$. На промежуточном участке спада, который наблюдается при достаточно больших интенсивностях генерации, преобладает бимолекулярная рекомбинация и фототок $i_{\text{ph}} \propto t^{-1}$. На конечном участке спада доминирует мономолекулярный механизм рекомбинации и спад ускоряется: $i_{\text{ph}} \propto t^{-(1+\alpha)}$. Момент перехода от начального

участка к промежуточному отвечает началу бимолекулярной рекомбинации, т. е. его наступление сильно зависит от интенсивности генерации и сравнительно слабо меняется с температурой (определяется температурной зависимостью дрейфовой подвижности [8]). Напротив, момент перехода к конечному участку (МР) не зависит от интенсивности света, активационным образом зависит от температуры и также описывается формулой (1).

Отмеченные особенности видны в кинетике спада фототока (рис. 2–4), причем, как и в кинетике нарастания, добавление олова приводит к замедлению релаксации во всех случаях (кроме наиболее высокой температуры опыта 345 К, рис. 4, кривая 3). Скорость релаксации в нелегированных образцах во всем исследованном интервале времен выше (рис. 3). Это означает, что в нелегированных пленках As_2Se_3 в эксперименте видны более ранние стадии релаксации, чем в образцах с оловом. В отличие от образцов с оловом форма спада для нелегированных образцов достаточно сильно зависит от интенсивности генерации (рис. 2, кривые 1–3). Это указывает на то, что причиной ускорения спада в интервале $1 \div 10$ с является переход к преобладанию рекомбинации над захватом (при больших интенсивностях — БР, при малых — МР). Это подтверждается поведением фототока на участке нарастания (рис. 1, а), когда вспышка пропадает при уменьшении интенсивности генерации. По излому на кривой 4 (рис. 2) можно оценить, что момент начала интенсивной рекомбинации соответствует ≈ 1 с (для интенсивности F_0 и $T = 290$ К).

В образцах с оловом в эксперименте видны, как отмечалось, более поздние стадии релаксации. Длительный гиперболический спад (рис. 3, кривые 1–3), слабая зависимость от интенсивности генерации и достаточно сильная зависимость от температуры (рис. 4) указывает на то, что в образцах с оловом доминирует захват на глубокие состояния. Демаркационная энергия, глубже которой лежат эти состояния [9,10]

$$E_*(t) = kT \ln[(N_c/N_t)(t/\tau_0)], \quad (2)$$

может быть приближено оценена по точкам изломов кривых 1–3 (рис. 4). Если считать, что время захвата на все ловушки $\tau_0 \cong 10^{-12}$ с, то из формулы (2) следует, что демаркационная энергия находится вблизи уровня Ферми (около 0.85 эВ), а плотность состояний весьма высока $[(N_c/N_t) \cong 10^2]$.

Точки излома соответствуют моментам t' начала интенсивной рекомбинации; как видно эти времена в образцах с оловом в несколько раз больше, чем в нелегированных образцах ($t' = 25$ с при $E = 290$ К). С увеличением температуры эти времена ускоряются. Зависимость от температуры, помимо показателя $1/\alpha$, в (1) включает также и температурную зависимость дрейфовой подвижности [8]. Отсрочка рекомбинации при введении 1.0 ат% олова в As_2Se_3 наблюдалась также в опытах по измерению времени пролета [5]; были получены близкие значения для моментов времени, соответствующих началу интенсивной рекомбинации (2.3 и 11.8 с для As_2Se_3 и As_2Se_3Sn соответственно).

Дополнительное свидетельство в пользу отсрочки рекомбинации в образцах As_2Se_3Sn следует из эффекта постоянной подсветки (рис. 5). Подсветка приводит к увеличению скорости спада, тем большему, чем интенсивнее подсветка, за счет ускорения фотоионизации и рекомбинации локализованных неравновесных носителей тока.

Заметим, что увеличение роли захвата в характеристиках дрейфовой подвижности в нестационарных условиях дисперсионного транспорта отмечалось ранее для пленок сульфида мышьяка, легированных оловом до 0.03 ат% [11].

Что касается возможной природы состояний, порождаемых оловом при добавлении к As_2Se_3 , то можно указать на исследования олова в виде примеси в As_2Se_3 методом мессбауэровской спектроскопии [12]. В стекле As_2Se_3 олово четырехвалентно (Sn^{4+}), причем все четыре валентных электрона олова участвуют в химической связи с атомами матрицы и не проявляются в электрических свойствах. Однако в неотожженных пленках часть атомов олова может находиться в виде двухвалентного олова (Sn^{2+}). Тогда в образовании химической связи участвуют только электроны олова $5p$, а электроны $5s$ могут играть роль глубоких доноров. Другая возможность заключается в перезарядке примесных центров олова $Sn^{4+} \Rightarrow Sn^{2+}$ под действием света с захватом электронов на центры олова.

5. Заключение

Примесь олова, введенная в ХСП в процессе термического синтеза, оказывает заметно большее влияние на нестационарные характеристики фотопроводимости, чем на равновесные параметры. В основе этого влияния лежит усиление роли захвата на глубокие локализованные состояния, которые, по-видимому, возникают как следствие введения олова. Усиление захвата, который определяет специфические для ХСП медленные начальные стадии релаксации, приводит к отсрочке начала рекомбинации в легированных образцах и увеличению времени жизни фотвозбужденного состояния после выключения света. Поскольку реальные времена начала интенсивной рекомбинации достигают единиц и десятков секунд, эффект легирования оказывается полезным с точки зрения повышения светочувствительности устройств зарядовой записи оптической информации на основе пленочных структур из ХСП.

Авторы благодарны В.И. Архипову за интерес к данной работе.

Список литературы

- [1] В.Т. Колмиетс, В.Л. Аверьянов. In: *Phys. of Disordered Materials* (N.Y.–London 1985) p. 663.
- [2] Н.П. Калмыкова, Т.Ф. Мазец, Э.А. Сморгонская, К.Д. Цэндин. ФТП, 28, 297 (1989).

- [3] О.Я. Коршак, Л.М. Панасюк, В.К. Ротарь, В.И. Фулга. В сб.: *Электрография-88* (М., 1988) ч. 2. с. 51.
- [4] A.I. Buzdugan, M.S. Iovu, A.A. Popescu, P.G. Gerbari. *Balkan Phys. Lett.*, **1**, 7 (1993).
- [5] M.S. Iovu, S.D. Shutov, L. Toth. *Phys. St. Sol. (b)* **195**, 145 (1996).
- [6] V.I. Arkhipov, A.I. Rudenko. *Phil. Mag.*, **B45**, 189 (1982).
- [7] A.I. Rudenko, V.I. Arkhipov. *Phil. Mag.*, **B45**, 209 (1982).
- [8] J. Crenstein, M.A. Kastner, V. Vaninov. *Phil. Mag.*, **B46**, 23 (1982).
- [9] A.M. Andriesh, V.I. Arkhipov, M.S. Iovu, A.I. Rudenko, S.D. Shutov. *Sol. St. Commun.*, **48**, 1041 (1983).
- [10] В.И. Архипов, М.С. Иову, А.И. Руденко, С.Д. Шутов. *ФТП*, **19**, 101 (1985).
- [11] A.M. Andriesh, V.S. Gerasimenko, Yu.N. Ivascheko, M.A. Iovu, M.S. Iovu, A.V. Mironos, V.L. Smirnov, M.R. Chernii, S.D. Shutov. *J. de Physique*, **42**, Col. C4, 963 (1981).
- [12] П.П. Серегин, П.В. Нистирюк. *Применение эффекта Мессбауэра и фотоэлектронной спектроскопии в физике аморфных полупроводников* (Кишинев, Штиинца, 1991).

Редактор В.В. Чалдышев

Effect of Sn impurity on photocurrent transients in thin amorphous films of arsenic selenide

M.S. Iovu, E.P. Colomeyko, S.D. Shutov

Institute of Applied Physics,
MD-20028 Chisinau, Moldova

Abstract In thermally evaporated films of As_2Se_3 and $\text{As}_2\text{Se}_3 + 1 \text{ at.}\% \text{ Sn}$ significant effect of tin impurity on photocurrents has been observed under step-like optical excitation. Addition of Sn quenches a "flash" on the increasing portion of the transient, removes the excitation dependence of the decay and leads to a temperature-dependent delay of recombination. The impurity effect is bound to the enhancement of trapping into deep localized states generated by tin additions.

Fax: (0422) 73 81 49

E-mail: iovu.@optoel.moldova.su