

Фотоосаждение металла в гетеропереходах с твердым электролитом. Случай гетеропереходов $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$)

© А.И. Стецун

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 14 декабря 2002 г. Принята к печати 14 декабря 2002 г.)

Явление фотоосаждения серебра было обнаружено в гетеропереходах $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$). Массоперенос ионов серебра к границе раздела слоев обусловлен электрическим полем, которое возникает из-за разделения электронно-дырочных пар в областях пространственного заряда гетероперехода при генерации фотоэдс. Такая миграция ионов также стимулируется увлечением ионов электронным потоком. Рекомбинация электронов с ионами на границе раздела слоев приводит к фотоосаждению кластеров химического элемента, ответственного за ионную проводимость в твердом электролите. Предложен новый метод изготовления материала для оптической записи информации на основе явления фотостимулированного переноса ионов и фотоосаждения металла в гетеропереходах на основе твердого электролита.

1. Введение

Постановка задачи для настоящих исследований определялась результатами исследований явления фотолегирования [1,2]. Явление фотолегирования состоит в стимулированной освещением диффузии металла в полупроводник в структурах, где есть контакт между поверхностями металла и полупроводника. Для различных практических применений [3–5] такие светочувствительные структуры металл–полупроводник могут быть получены посредством последовательного напыления слоя металла (Ag, Cu и других) и слоя халькогенидного стеклообразного полупроводника на подложку. При освещении светочувствительных структур полупроводник–металл светом из спектральной области, близкой к области межзонных переходов в полупроводнике, происходит интенсивная диффузия металла в полупроводник. Вследствие диффузии формируется промежуточный слой фотолегированного металлом полупроводника.

Систематизация основных экспериментальных закономерностей, присущих этому явлению, приводит к заключению, что миграция ионов металла вызывается взаимодействием ионов с фотовозбужденными электронными носителями [6–8]. Было установлено, что в процессе фотодиффузии естественным образом формируется гетеропереход (ГП) между легированным металлом и нелегированным полупроводником [1,9–11]. Освещение вызывает генерацию электродвижущей силы и изменение напряженности электрического поля в области пространственного заряда ГП, что наблюдалось экспериментально [12]. Разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар в электрическом поле ГП создает дополнительное электрическое поле, которое вызывает проникновение ионов металла из легированной области полупроводника в нелегированную область. Аналогичный механизм объясняет фотодиффузию меди в GaAs [13].

При определенном отношении толщин пленок полупроводника и металла пленка металла полностью растворяется в пленке полупроводника. Из двух слоев

полупроводника и металла формируется один слой фотолегированного металлом полупроводника.

В соответствии с рассмотренной выше моделью освещение ГП между нелегированным и фотолегированным халькогенидным стеклом способно стимулировать миграцию ионов из одной части ГП в другую часть. Одна из частей такого гетероперехода — фотолегированный слой является твердым электролитом со смешанной проводимостью [1,14].

Цель настоящих исследований заключается в исследовании возможности искусственно создать ГП между твердым электролитом со смешанной ионно-электронной (дырочной) проводимостью и другим материалом: полупроводником, диэлектриком либо металлом, — обладающим электронной либо дырочной проводимостью. При этом при освещении ГП должен иметь место фотостимулированный массоперенос ионов лишь по одной части ГП — слою твердого электролита. Цель работы также включает исследование таких гетеропереходов.

Естественный процесс, характерный для явления фотолегирования, может быть направлен в один слой твердого электролита искусственно в гетеропереходах (твердый электролит, который имеет смешанную проводимость, — полупроводник (диэлектрик, металл)). Создание таких искусственных ГП дает возможность использовать твердые электролиты со смешанной проводимостью для оптической записи информации. Как следует из исследований явления фотолегирования, необходимым условием фотостимулированного массопереноса ионов является генерация фотоэдс при освещении ГП.

Для решения этой задачи исследовалось влияние освещения на гетеропереходы между полупроводниками типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и стеклообразным As_2S_3 , фотолегированным серебром. Известно, что полупроводники типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ используются для формирования ГП, в которых наблюдается фотовольтаический эффект [15].

Метод фотолегирования дает возможность получать слои As_2S_3 с различным содержанием серебра и изменять их свойства. Таким образом, комбинация этих двух

видов полупроводников может обеспечить формирование ГП, обладающих фотоэдс, где может иметь место фотостимулированный перенос ионов на толщине слоя твердого электролита и фотоосаждение химического элемента. Граница раздела материалов с разными длинами связей содержит дефекты, которыми являются ненасыщенные связи. Эти дефекты действуют как центры захвата и рекомбинации. Вследствие рекомбинационных процессов между электронами и ионами на границе раздела может происходить фотоосаждение химического элемента, ответственного за ионную проводимость в твердом электролите. Таким образом, фотостимулированный перенос ионов в гетеропереходе на основе твердого электролита может приводить к фотоосаждению.

Явление фотостимулированного переноса ионов и фотоосаждения серебра было обнаружено для ГП $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$). Результаты исследования этих гетеропереходов иллюстрируют как пример основные экспериментальные особенности фотоосаждения в ГП на основе твердых электролитов со смешанной проводимостью. Эта статья является первым сообщением, посвященным явлению фотоосаждения химического элемента, обеспечивающего ионную проводимость в твердом электролите на ГП с твердым электролитом.

2. Методика эксперимента

Гетеропереходы были изготовлены методом термического напыления в вакууме. Вакуум во время напыления слоев был не хуже 10^{-3} Па. Толщина каждого слоя в ГП ($\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{фотолегированный Ag}$)¹ была в пределах 50–500 нм. Вначале фотолегированный слой формировался на кварцевой подложке. С этой целью слой серебра и As_2S_3 осаждались на кварцевую подложку. Также использовался обратный порядок напыления слоев. Такие структуры, включающие два слоя, экспонировались до полного и однородного растворения пленки металла в пленке халькогенидного полупроводника. Однородность фотолегирования контролировалась методом многоугловой эллипсометрии [16]. Затем на фотолегированный слой напылялся слой CdSe. Таким образом были получены гетеропереходы, которые использовались в исследованиях.

Для того чтобы обнаружить фотостимулированные изменения в гетеропереходах, ГП $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ освещались светом 500-ваттной галогеновой лампы КГ-220-500. Интенсивность освещения была в пределах $8 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$ лк. После определенного времени экспонирования ГП исследовались с помощью оптического микроскопа Биолам. Распределение серебра по толщине двухслойной структуры $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ исследовалось на оже-микрoанализаторе JAMP-10S.

Спектры отражения и пропускания экспонированных и неэкспонированных ГП были измерены на спектрофотометре КСВУ-23 в спектральном диапазоне 200–1200 нм. Точность измерений была в пределах $\pm 0.5\%$.

¹ Далее для краткости $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$.

Цифровой вольтметр В7-45 использовался для измерения фотоэдс гетеропереходов. Внутреннее сопротивление вольтметра 10^{16} Ом. Точность измерений составляет $\pm 0.5\%$. Контакт со слоем CdSe обеспечивался за счет напыления слоя индия или серебра. Напыленный слой серебра также обеспечивал контакт с фотолегированным слоем.

3. Экспериментальные результаты

Фотостимулированные процессы исследовались для ГП $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ до концентраций серебра 2, 5, 10, 15, 20, 25, 32 ат%. Фотоосаждение металла в ГП наблюдалось при концентрации серебра в фотолегированном слое 15, 20, 25, 32 ат%. Когда концентрация серебра в фотолегированном слое была 15, 20 ат%, воспроизведение фотоосаждения металла составляло около 80%. При концентрации серебра в фотолегированном слое 25, 32 ат% воспроизведение явления было практически 100%.

Освещение гетероперехода $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ интегральным светом галогеновой лампы при освещенности $8 \cdot 10^4$ лк на протяжении 2 ч приводит к образованию двух типов кластеров серебра дисковой формы. Поперечный размер меньших кластеров составляет 0.2–0.5 мкм. Диаметральный размер больших кластеров находится в пределах 2–3.5 мкм. Результаты оже-исследований показывают, что кластеры зарождаются на границе раздела слоев и растут в фотолегированный слой. На фотографии (рис. 1) представлен вид двухслойной экспонированной структуры $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ со стороны слоя CdSe. При экспонировании гетероструктуры $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ на протяжении 2 ч наблюдается насыщение фотоосаждения, так что кластеры больших размеров имеют высоту, равную толщине фотолегированного слоя.

Известно, что, когда массивное стекло As_2S_3 , содержащее примесь серебра больше чем 30 ат%, освещается

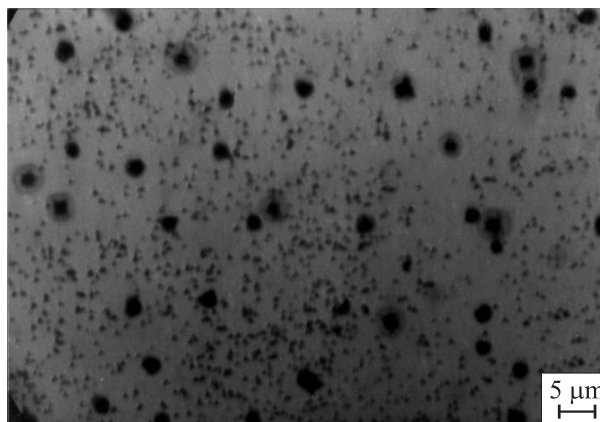


Рис. 1. Фотография экспонированного гетероперехода $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ со стороны слоя CdSe. Толщины слоев CdSe и $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ составляют 200 и 450 нм соответственно. Кластеры от 2 до 3.5 мкм и от 0.2 до 0.5 мкм четко видны.

Таблица 1. Значения светочувствительности гетероперехода CdSe-As₂S₃:Ag_{2.4} S_h и слоя As₂S₃:Ag_{2.4} S_l

λ, нм	S _h , 10 ⁻⁹ лк ⁻¹ с ⁻¹	S _l , 10 ⁻¹¹ лк ⁻¹ с ⁻¹
1200	0.42	0.62
1140	0.41	0.73
1100	0.18	0.80
1060	1.66	0.96
1020	0.81	0.49
980	0.04	0.11
940	0.14	0.02
900	0.42	0.09
860	0.66	0.66
820	2.11	0.92
780	0.31	1.58
740	0.44	0.49
700	0.03	0.03
660	0.05	0.14
620	0.22	1.99
580	0.04	0.66
540	0.05	0.46
500	0.07	0.44

светом высокой освещенности с длиной волны короче, чем край межзонного поглощения стекла, наблюдается явление фотоповерхностного осаждения металла [17]. Серебро образует кластеры дисковой формы на поверхности стекла.

Подобное явление фотоиндуцированной химической модификации наблюдается для фотолегированных серебром As-S-слоев [18].

Было установлено [12], что механизм фотоповерхностного осаждения серебра обусловлен взаимодействием ионов с электронно-дырочными парами, которые разделяются в соответствии с механизмом эффекта Дембера. Напряженность поля Дембера, характерная для фотолегированного слоя, составляет 10³ В·см⁻¹ [12]. Под воздействием такого поля ионы серебра двигаются к поверхности и рекомбинируют там с электронами.

Напряженность электрического поля, которая возникает при освещении гетеропереходов, может превышать напряженность поля Дембера на несколько порядков. Поэтому скорость фотоосаждения серебра в гетеропереходах CdSe-As₂S₃:Ag_x (x = 0.9–2.4) должна превышать скорость фотоповерхностного осаждения металла. Соответственно светочувствительность ГП должна превышать светочувствительность одного фотолегированного слоя.

Для количественного сравнения светочувствительности слоя As₂S₃:Ag_{2.4} и ГП CdSe-As₂S₃:Ag_{2.4} было использовано определение светочувствительности, известное из исследований фотохимических превращений в структурах металл-полупроводник [1]. Светочувствительность

$$S = \frac{A}{Et}, \tag{1}$$

где E — освещенность, t — время экспозиции, A — величина относительного изменения отражения

$$A = \frac{\Delta R}{R}. \tag{2}$$

На рис. 2 показаны спектры отражения неэкспонированного и экспонированного на протяжении 2 ч при освещенности 8 · 10⁴ лк ГП CdSe-As₂S₃:Ag_{2.4}. В результате экспонирования наблюдается уменьшение амплитуды интерференционных осцилляций и изменение их спектрального положения.

Фотолегированный слой As₂S₃:Ag_{2.4} экспонировался на протяжении 6.5 ч при освещенности 8 · 10⁵ лк. Экспозиция фотолегированного слоя превышает экспозицию ГП в 32.5 раза. Однако относительные изменения в спектре отражения фотолегированного слоя (рис. 3) выражены значительно слабее, чем в спектре ГП.

В табл. 1 содержатся значения светочувствительности фотолегированного слоя S_l и ГП S_h в спектральном

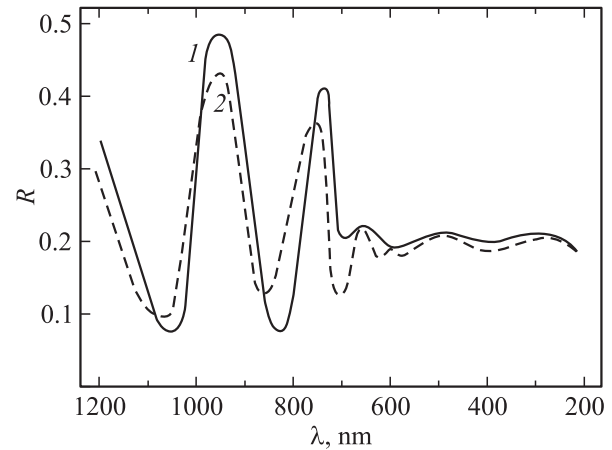


Рис. 2. Спектр отражения R гетероперехода CdSe-As₂S₃:Ag_{2.4} до (1) и после экспонирования (2). Толщины слоев CdSe и As₂S₃:Ag_{2.4} равны 200 и 450 нм соответственно.

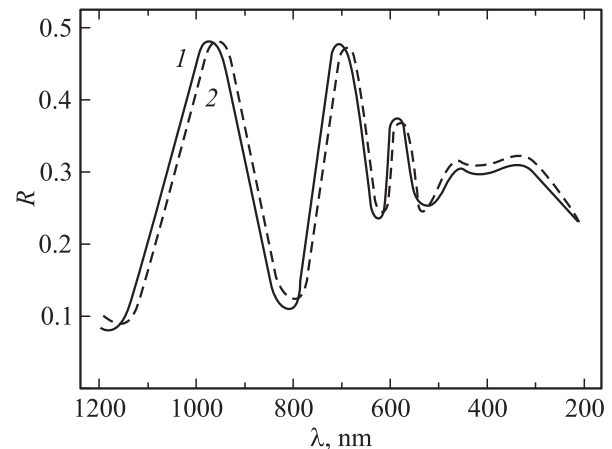


Рис. 3. Спектр отражения R слоя As₂S₃:Ag_{2.4} толщиной 450 нм до (1) и после экспонирования (2).

диапазоне 500–1200 нм. Светочувствительность ГП превышает светочувствительность фотолегированного слоя в ~ 130 раз в этом спектральном диапазоне. Это указывает на то, что фотостимулированный перенос ионов и фотоосаждение серебра в двухслойной структуре обусловлены процессами, имеющими место именно при освещении ГП, расположенного между слоем CdSe и слоем $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$.

Светочувствительность гетеропереходов $\text{CdSe}-\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$) зависит от толщины слоев CdSe и $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$). При толщинах слоев 200–500 нм светочувствительность коррелирует с данными табл. 1. Однако относительные изменения в отражении двухслойной структуры не превышают существенно погрешность измерений при толщине слоя CdSe, равной 50 нм. Это указывает на то, что эффективность фотоосаждения зависит от ширины области пространственного заряда в слое CdSe.

В гетеропереходах $\text{CdSe}-\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$) регистрируется как темновая эдс, так и фотоэдс. Знак темновой эдс соответствует положительному потенциалу на слое CdSe. При освещении регистрируется фотоэдс с отрицательным потенциалом на слое CdSe. Для толщины слоя CdSe 400–500 нм и толщины 450–500 нм фотолегированного серебром до концентраций 30–32 ат% слоя As_2S_3 величина темновой эдс равна 110 мВ. При освещенности $8 \cdot 10^4$ лк значение фотоэдс составляет 95 мВ.

Характерные величины фотоэдс Дембера для фотолегированного слоя составляют 10 мВ [12]. Измеренные значения фотоэдс двухслойной структуры существенно превышают это значение, что указывает на то, что генерация фотоэдс в двухслойной структуре обусловлена именно процессами в ГП.

Значение фотоэдс ГП может быть определено как

$$V = \int \left(\frac{\Delta\sigma_n + \Delta\sigma_p}{\sigma} \right) \xi_0 dx - \int \left(\frac{\Delta\sigma_n}{\sigma} \right) \left(\frac{d\chi}{dx} \right) dx - \int \left(\frac{\Delta\sigma_p}{\sigma} \right) \left(\frac{d\chi}{dx} + \frac{dE_g}{dx} \right) dx + kT \int \left[\left(\frac{\Delta\sigma_p}{\sigma} \right) \frac{d}{dx} (\ln N_v) - \left(\frac{\Delta\sigma_n}{\sigma} \right) \frac{d}{dx} (\ln N_c) \right] dx, \quad (3)$$

где σ — проводимость при освещении, $\Delta\sigma$ — фотопроводимость, χ — электронное сродство, N_c — плотность электронных состояний в зоне проводимости, N_v — плотность состояний в валентной зоне, ξ_0 — напряженность электрического поля в ГП, E_g — ширина запрещенной зоны [19].

В случае ГП с твердым электролитом, обладающим смешанной проводимостью, вклад в фотоэдс является обусловленным как электронно-дырочными, так и ионными носителями. Однако при освещении таких ГП ионные носители будут распределяться по толщине слоя твердого электролита так, чтобы скомпенсиро-

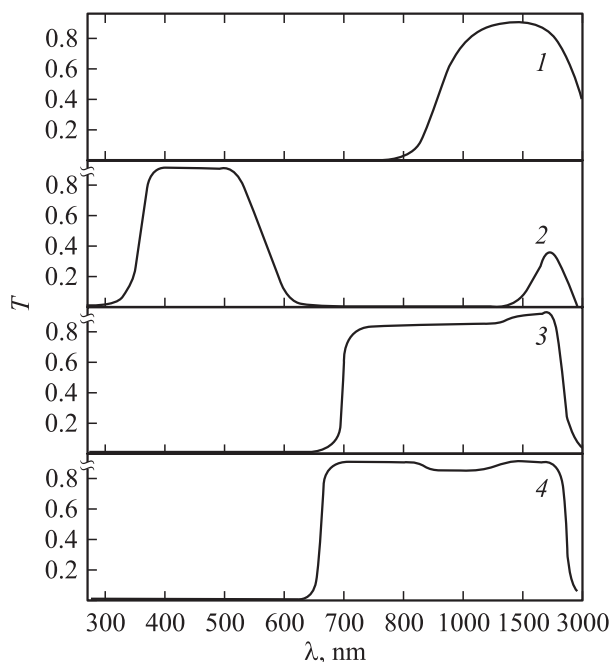


Рис. 4. Спектры пропускания оптических светофильтров.

вать электрическое поле электронно-дырочных носителей. Поэтому вклад от ионных носителей в фотоэдс будет уменьшать вклад от электронно-дырочных носителей.

Для того чтобы определить спектральный интервал света, который вызывает фотоосаждение серебра, гетероструктура $\text{CdSe}-\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ облучалась светом галогеновой лампы через различные оптические светофильтры со стороны фотолегированного слоя. Толщина слоя $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ была 300 нм. Толщина слоя CdSe составляла 500 нм. Спектры пропускания оптических светофильтров показаны на рис. 4.

Установлено, что освещение гетероперехода инфракрасным светом с энергией квантов меньшей, чем ширина запрещенной зоны $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ (кривая 1), не вызывает фотоосаждения. Освещение квантами света, значительно превышающими ширину запрещенной зоны фотолегированного слоя, также не вызывает фотоосаждения (кривая 2). При толщине пленки $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ 300 нм свет, выделенный высокоэнергетической полосой оптического светофильтра, не достигает границы раздела. Фотоосаждение также не наблюдается при освещении гетероструктуры светом с квантами энергии, достигающей края поглощения $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ (кривая 3). Однако если область пропускания светофильтра расширить до 670 нм (кривая 4), то фотоосаждение имеет место. Таким образом установлено, что фотоосаждение происходит, если границу раздела слоев освещает свет с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_{2.4}$ на ~ 0.25 эВ. Такая особенность светочувствительности ГП указывает на наличие максимума в зонной диаграмме ГП вблизи границы раздела со стороны фотолегированного слоя.

4. Обсуждение результатов

Рассмотренные экспериментальные результаты показывают, что фотостимулированный перенос ионов и фотоосаждение обусловлены действием электрического поля, возникающего при освещении ГП CdSe–As₂S₃:Ag_x (x = 0.9–2.4) на ионы серебра. Для построения зонной диаграммы гетероперехода необходимо принять во внимание взаимодействие трех типов частиц, а именно электронов, дырок и ионов.

Сульфид мышьяка, фотолегированный серебром до концентраций больше чем 20 ат%, является твердым электролитом со смешанным типом проводимости. Число переноса изменяется от 0.23 до 0.83 для As₂S₃:Ag_{1.67} и As₂S₃:Ag_{2.4} соответственно. Значения ионной проводимости составляют 8.2 · 10⁻⁶ Ом⁻¹см⁻¹ для As₂S₃:Ag_{1.67} и 3.1 · 10⁻⁴ Ом⁻¹см⁻¹ для As₂S₃:Ag_{2.4}. Концентрация подвижных ионов серебра в слое As₂S₃:Ag_{2.4} равна 8.8 · 10²¹ см⁻³. Концентрация подвижных ионов достигает 40–50% от общей концентрации ионов, введенных в As₂S₃ [14]. Дырки являются главными электронными носителями в фотолегированном слое As₂S₃ [7,20]. Оценка концентрации дырок на основе соответствующих значений проводимости [14] и подвижности дырок μ [21] в соответствии с формулой

$$\sigma = qn\mu \quad (4)$$

дает значение 3.94 · 10¹⁹ см⁻³ для слоя As₂S₃:Ag_{2.4}.

Термически осажденный слой CdSe имеет электронную проводимость не менее чем 10⁻⁷ Ом⁻¹см⁻¹. Концентрация электронов в таком слое может быть в пределах 10¹⁷–10¹⁸ см⁻³ в зависимости от условий напыления [22,23].

Результаты фотоэлектрических исследований, выполненных в этой работе, согласуются с данными работы [24], где было установлено, что работа выхода CdSe меньше работы выхода сульфида мышьяка на 0.3 эВ.

Поэтому, когда CdSe напыляют на As₂S₃:Ag_{2.4}, электроны из слоя CdSe диффундируют в фотолегированный слой и рекомбинируют там с дырками. Дырки из фотолегированного слоя диффундируют в слой CdSe и тоже рекомбинируют с электронами. Таким образом, формируется положительная и отрицательная области пространственного заряда в CdSe и As₂S₃:Ag_{2.4} соответственно.

Возникновение таких областей пространственного заряда приводит к двум взаимно конкурирующим процессам миграции ионов Ag⁺. Под влиянием электрического поля между положительной областью пространственного заряда в CdSe и отрицательной областью пространственного заряда в As₂S₃:Ag_{2.4} ионы серебра, расположенные в пределах области пространственного заряда As₂S₃:Ag_{2.4}, будут выходить за пределы этой области.

Второй процесс ионной миграции происходит от взаимодействия ионов серебра, расположенных в глубине

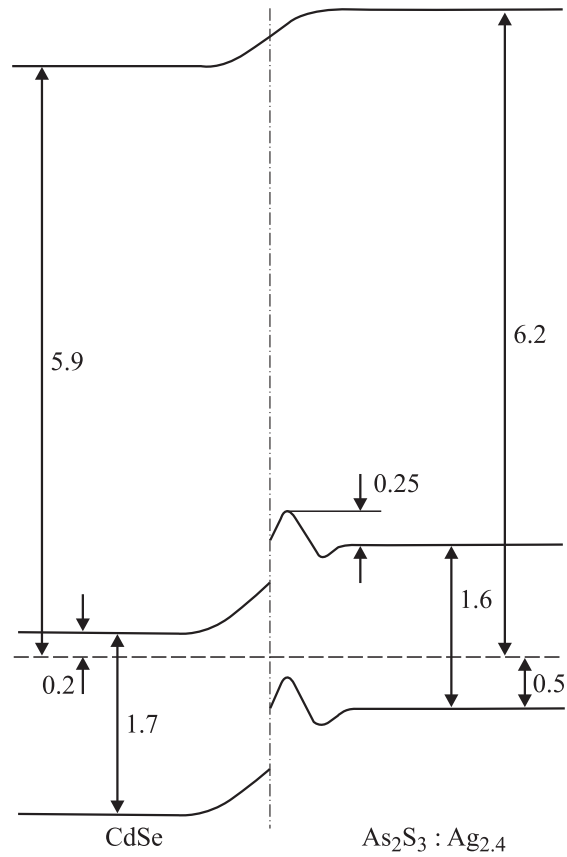


Рис. 5. Зонная диаграмма гетероперехода CdSe–As₂S₃:Ag_{2.4}.

фотолегированного слоя, с областями пространственного заряда ГП.

В случае, когда число зарядов в области обеднения CdSe равно числу зарядов в области пространственного заряда фотолегированного слоя, такое взаимодействие можно аппроксимировать в мультипольном представлении электрическим полем дипольного момента этих зарядов

$$\mathbf{E} = \frac{3 \sum_i q_i \mathbf{r}_i \mathbf{r} \mathbf{r}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^5} - \frac{\sum_i q_i \mathbf{r}_i}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^3}, \quad (5)$$

где \mathbf{r}_i — радиус-вектор заряда i , \mathbf{r} — радиус-вектор иона, расположенного в глубине слоя твердого электролита, ϵ — диэлектрическая проницаемость твердого электролита, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Это взаимодействие вызывает миграцию ионов из глубины фотолегированного слоя к его области обеднения. Как результат процессов ионной миграции, после негативной области пространственного заряда в As₂S₃:Ag_{2.4} формируется плотный ионный слой. Расположение заряженных областей в гетероструктуре соответствует зонной диаграмме, изображенной на рис. 5. Аналогичная зонная диаграмма была предложена для плавного гетероперехода [25].

Формирование гетероперехода соответствует такому расположению ионов, когда сумма сил, действующих на

каждый ион со стороны всех других зарядов, расположенных в гетероструктуре, равна нулю.

Освещение гетероперехода приводит к разделению электронно-дырочных пар в соответствии с зонной диаграммой. Электроны собираются в квазинейтральной области CdSe. Перенос фотовозбужденных электронов из фотолегированного слоя на сторону слоя CdSe имеет место благодаря инжекции над барьером в зоне проводимости, инжекции после частичной термализации, туннелированию через барьер. Эти процессы являются характерными механизмами преодоления потенциального барьера фотовозбужденными электронами [26]. Дырки собираются в квазинейтральной области фотолегированного слоя. Таким образом, разделенные фотовозбужденные носители располагаются так, что создают электрическое поле, которое стимулирует движение ионов к границе раздела. Это электрическое поле является ответственным за генерацию фотоэдс. Знак фотоэдс соответствует отрицательному потенциалу на слое CdSe, что согласуется с результатами экспериментальных измерений. Перенос ионов к границе раздела стимулируется также увлечением электронным потоком (эффект „электронного ветра“) [27].

Фотоосаждение серебра имеет место как результат взаимодействия ионов и электронов на границе раздела между CdSe и фотолегированным слоем. Известно, что на границе раздела материалов, которые образуют ГП, расположены ненасыщенные связи [28]. Эти связи могут быть электрически активны или нейтральны. Такие поверхностные состояния действуют как центры рекомбинации для электронов и дырок в ГП между материалами с электронной (дырочной) проводимостью. Экспериментальные результаты настоящей работы показывают, что в ГП с твердым электролитом поверхностные состояния также действуют как центры рекомбинации электронов и ионов. Поскольку кластеры серебра начинают расти на границе раздела, фотоосаждение имеет место, когда электроны рекомбинируют с ионами серебра на границе раздела между CdSe и фотолегированным слоем.

Нейтральная ненасыщенная связь на границе раздела приобретает отрицательный заряд, когда эта связь захватывает электрон, двигающийся в сторону CdSe:

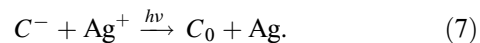


В соответствии с направлением изгиба зон (рис. 5) электрическое поле ГП в области пространственного заряда твердого электролита препятствует движению положительных ионов к границе раздела слоев. Однако электрическое поле, созданное фотовозбужденными носителями, имеет противоположное направление и стимулирует движение положительных ионов к границе раздела. При высоких освещенностях такое поле может обеспечить выравнивание зон ГП. Кроме того, электронный поток вовлекает ионы в область пространственного заряда твердого электролита. Вследствие этих причин ионы постушают в область пространственного

Таблица 2. Расстояния между центрами фотоосажденных кластеров d и число атомов в кластере N для различных концентраций ионов C в слое твердого электролита толщиной 50 нм

$C, \text{ см}^{-3}$	$d, \text{ \AA}$	N
10^{22}	4.6	108
10^{21}	10.0	50
10^{20}	21.5	23
10^{19}	46.4	11
10^{18}	100.0	5
$8 \cdot 10^{15}$	500.0	1

заряда твердого электролита. Сумма напряженностей электрического поля, созданного фотовозбужденными носителями и полем между отрицательно заряженной ненасыщенной связью и ионом Ag^+ , превышает напряженность поля ГП в местах, где электрон захвачен на границе раздела. Поэтому имеет место следующая реакция:



Благодаря многократному повторению этой реакции на границе раздела зарождаются кластеры серебра.

Размер кластеров, которые формируются в результате фотоосаждения ионов из твердого электролита определенной толщины, зависит от концентрации ионов. Зависимость размера кластеров от свойств материалов, которые формируют ГП, может быть установлена из анализа фотоосаждения кластеров в модельном ГП между материалом с электронной проводимостью и твердым электролитом со смешанной проводимостью. Предположим, что толщина слоя твердого электролита равна 50 нм, и твердый электролит имеет кристаллическую структуру. В табл. 2 содержатся результаты расчета числа атомов в фотоосажденном кластере и расстояния между центрами кластеров, когда все ионы из твердого электролита осаждены, при концентрации ионов в твердом электролите от $8 \cdot 10^{15}$ до 10^{22} см^{-3} . Если принять во внимание, что атомные радиусы химических элементов, обеспечивающих ионную проводимость в твердом электролите, составляют 1.16–2.57 \AA [29,30], то становится очевидным, что при высоких ионных концентрациях 10^{22} – 10^{20} см^{-3} размер кластеров превышает или сравним с расстоянием между центрами кластеров. В этом случае твердый электролит в узкой области вблизи границы раздела слоев будет пересыщенным твердым раствором. При достижении критической концентрации фотоосажденного элемента его кластеры будут объединяться в зерна больших размеров так, что размер и форма зерен определяются условием минимума свободной энергии [31]

$$\Delta F = \frac{g}{3} \Delta f R^3 + \frac{\mu}{2} \Gamma R^2 , \quad (8)$$

где g и μ – коэффициенты, связанные с формой зерен, Δf — различие удельной свободной энергии

двух фаз, Γ — коэффициент поверхностного натяжения, R — размер зерен. При высокой концентрации ионов критерий минимума свободной энергии определяет размер и форму зерен независимо от особенностей структуры кристаллического или аморфного твердого электролита. Эта тенденция реализуется для осаждения серебра в двухслойных структурах $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$).

В случае низких ионных концентраций $10^{19}-8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ расстояние между центрами кластеров существенно превышает их размеры. Тогда объединения кластеров не происходит. Это позволяет использовать фотоосаждение в гетероструктуре с твердым электролитом как метод формирования кластеров. Кластеры могут включать различное число атомов, что определяется концентрацией ионов и толщиной слоя. После освещения гетероперехода верхняя пленка может быть стравлена. Пленка твердого электролита будет содержать кластеры определенных размеров.

Результаты расчетов показывают, что минимальное микрообразование, фотоосажденное в гетероструктуре на основе твердого электролита, состоит из одного атома. Такие одноатомные фотообразования разделены расстоянием ~ 50 нм при концентрации ионов $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в слое твердого электролита (табл. 2). В общем случае минимальное расстояние между кластерами ограничено расстоянием межатомного взаимодействия для ионной компоненты и концентрацией пересыщения твердого электролита. Эти параметры определяют разрешающую способность гетероструктуры на основе твердого электролита в применении для оптической записи информации.

Исследования фотостимулированных процессов, которые имеют место в гетеропереходе с твердым электролитом, дают возможность предложить новый способ создания регистрирующей среды для оптической записи информации. Такая среда формируется как двухслойная или многослойная структура, которая включает слой твердого электролита, имеющего смешанную проводимость и слой полупроводника (диэлектрика либо металла), обладающий электронной либо дырочной проводимостью. Свойства материалов выбираются такими, чтобы при освещении гетероструктуры генерировалась фотоэдс. Это будет приводить к перераспределению концентрации металла по толщине слоя твердого электролита и фотоосаждению химического элемента, ответственного за ионную проводимость в твердом электролите. Разрешающая способность этой среды сравнима с расстоянием межатомного взаимодействия.²

Одно из возможных практических применений фотоосаждения химического элемента, обеспечивающего ионную проводимость в твердом электролите, относится к фотографии. Принцип построения регистрирующей

среды на основе твердого электролита охватывает многочисленные комбинации диэлектриков, полупроводников, металлов с твердыми электролитами. Формирование гетеропереходов с различными формами зонных диаграмм является возможным. Многие твердые электролиты обладают ионной проводимостью на несколько порядков выше, чем $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$) [29]. Соответственно экспозиция, необходимая для оптической записи информации, может быть значительно меньше по сравнению с гетеропереходами $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$).³

Автор благодарит А.А. Кудрявцева и В.В. Кислюка за плодотворное обсуждение этой статьи.

Список литературы

- [1] И.З. Индутный, М.Т. Костышин, В.И. Минько, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко. *Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник* (Киев, Наук. думка, 1992) с. 134.
- [2] A.V. Kolobov, S.R. Elliott. *Adv. Phys.*, **40**, 625 (1991).
- [3] Y. Utsugi, A. Yoshikawa, T. Kitayama. *Microelectronics Eng.*, **2**, 281 (1984).
- [4] I.Z. Indutnyi, A.V. Stronski, S.A. Kostioukevich, P.F. Romanenko, P.E. Shepeliavi, I.I. Robur. *Opt. Eng.*, **34**, 1030 (1995).
- [5] W.M. Moreau. *Microolithography* (N. Y.-London, Plenum Press, 1988) p. 269.
- [6] K. Tanaka, H. Sanjoh. *J. Appl. Phys.*, **74**, 1106 (1993).
- [7] K. Tanaka. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137, 138**, 1021 (1991).
- [8] G.A. Kluge. *Phys. St. Sol.*, **101**, 105 (1987).
- [9] S.T. Lakshmikumar. *J. Non-Cryst. Sol.*, **88**, 196 (1986).
- [10] В.А. Данько, И.З. Индутный, А.А. Кудрявцев, В.И. Минько, А.И. Стецун. *Укр. физ. журн.*, **36**, 937 (1991).
- [11] I.Z. Indutnyi, V.A. Dan'ko, A.A. Kudryavtsev, E.V. Mihailovskaja, V.I. Min'ko, *J. Non-Cryst. Sol.*, **185**, 176 (1995).
- [12] В.А. Данько, И.З. Индутный, О.П. Косярум, В.В. Коломиец, А.А. Кудрявцев, В.И. Минько. *Препринт 8-89* (Ин-т полупроводников АН Украины, 1989).
- [13] Б.И. Болтакс, С.М. Гордетский, Т.Д. Джафаров. *ФТТ*, **13**, 3420 (1971).
- [14] В.А. Данько, И.З. Индутный, В.И. Минько. *Физика и химия стекла*, **18**, 128 (1992).
- [15] А.Г. Милнс, Д.Л. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (Нью-Йорк-Лондон, Академик Пресс, 1972) с. 142.
- [16] М.В. Сопинский. *Оптоэлектроника*, **1**, 95 (1997).
- [17] S. Maruno, T. Kawaguchi. *J. Appl. Phys.*, **46**, 5312 (1975).
- [18] K. Tanaka, N. Yoshida, Y. Yamaoka. *Phys. Mag. Lett.*, **68**, 81 (1993).
- [19] *Current Topic in Photovoltaics*, ed. by T.G. Coutts, J.D. Meakin (London, Academic Press, 1972) p. 25.
- [20] И.З. Индутный. *Журн. прикл. и науч. фотографии*, **39**, 65 (1994).

² Предельное разрешение при записи оптической информации составляет половину длины волны света, для видимого диапазона это ≥ 200 нм. Обобщение до уровня межатомного взаимодействия не совсем корректно, так как требует исследований в соответствующем (т.е. рентгеновском) диапазоне спектра [32] (прим. ред.).

³ Реально в отношении светочувствительности классическая фотография остается вне конкуренции благодаря использованию химического усиления (проявления), достигающего величины 10^9 [33] (прим. ред.).

- [21] А.М. Андриеш, М.С. Йову, Д.И. Циуляну, С.Д. Шутов. *Сульфид мышьяка и его сплавы* (Кишинев, Штиинца, 1981).
- [22] К.Л. Чопра, С.Р. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы* (М., Мир, 1986) с. 145.
- [23] N.D. Dhere, N.R. Parikh, A. Ferreira. *Thin Sol. Films*, **36**, 133 (1976).
- [24] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1981) с. 184.
- [25] W.G. Oldham, A.G. Milnes. *Sol. St. Electron.*, **6**, 121 (1963).
- [26] V. Augusta, R.L. Anderson. *J. Appl. Phys.*, **36**, 206 (1965).
- [27] В.Б. Фикс. *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1969) с. 108.
- [28] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., Academic Press, 1983) p. 65.
- [29] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов* (М., Химия, 1978).
- [30] С.С. Бацанов. *Электроотрицательность элементов и химическая связь* (Новосибирск, Наука. Сиб. отд-ние, 1962).
- [31] А.Г. Хачатурян. *Теория фазовых переходов и структура твердых растворов* (М., Наука, 1974).
- [32] Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин. *Оптическая голография* (М., Мир, 1973). [Пер. с англ.: R.J. Kollier, C.V. Burckhart, L.H. Lin. *Optical Holography* (Academic Press, N.Y.-London, 1971)].
- [33] Т. Джеймс. *Теория фотографического процесса* (Л., Химия, 1980). [Пер. с англ.: *The theory of the Photographic Process*, ed. by T.H. James (Macmillan Publ. Co, N.Y., 1977)].

Редактор Л.В. Беляков

Photodeposition of metal on the heterojunction with solid electrolyte. The case of $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$) heterojunctions

A.I. Stetsun

Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract The phenomenon of the photodeposition of silver has been observed in $\text{CdSe-As}_2\text{S}_3:\text{Ag}_x$ ($x = 0.9-2.4$) heterojunctions. The transfer of silver ions to the interface is conditioned by an electric field arising due to separation of electron-hole pairs in space charge regions of the heterojunction under generation of photo-emf. This transfer of ions is caused also by electron flux drag. Subsequent recombination of electrons with ions at the interface results in photodeposition of clusters of a chemical element responsible for ionic conductivity in the solid electrolyte. A new method of making material for optical data storage is proposed on the base of cluster photodeposition phenomenon in the heterostructures including solid electrolyte.