

06.3;12

Технологические условия оптимизации оптоэлектронных параметров пленок стеклообразных полупроводников (As₂S₃)_x(As₂Se₃)_{1-x}, получаемых на рулонной основе

© В.М. Ишимов, Э.А. Сенокосов, И.В. Дементьев, Т.И. Гоглидзе

Приднестровский государственный университет, Тирасполь
E-mail: feshenko@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2002 г.

Экспериментально изучено влияние скорости вакуумного термического напыления тонких пленок стеклообразных полупроводников (As₂S₃)_x(As₂Se₃)_{1-x}, получаемых на лавсановой основе ленточного типа, на их сопротивление, фоточувствительность, дрейфовую подвижность и край оптического поглощения. Определены оптимальные скорости напыления, лежащие в пределах $(4 \div 7) \cdot 10^{-3} \mu\text{m/s}$, которым соответствуют слои, обладающие большим значением сопротивления, фоточувствительности и дрейфовой подвижности. Край поглощения таких слоев приближается к его значению для массивных стеклообразных материалов. Обсуждается влияние пор, образующихся в объеме тонких пленок, на их электрофизические свойства.

Тонкие пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) твердых растворов (As₂S₃)_x(As₂Se₃)_{1-x} широко используются в бессеребряной фотографии, голографии, копировально-множительных приборах, устройствах памяти [1], в том числе и в качестве фоточувствительных слоев в электрофотографии и фототермопластической записи [2]. Наиболее распространенным методом получения пленок ХСП на металлизированных полимерных подложках рулонного типа является термическое испарение в вакууме [3]. Однако данная технология еще не в полной мере обеспечивает получение пленок многокомпонентных ХСП с заданными однородными параметрами. Это требование играет первостепенную роль для носителей на рулонной основе. Поиск технологических условий и методов управления, обеспе-

чивающих получение пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ с воспроизводимыми параметрами, привлекает внимание исследователей и в настоящее время.

В работе изучена зависимость основных электрофизических свойств пленок ХСП $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ ($x = 0; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0$), полученных методом термического вакуумного испарения на непрерывно движущихся металлизированных хромом лавсановых лентах, от скорости w напыления конденсата. Слои получались с использованием устройства [4], позволяющего поддерживать постоянным состав пара многокомпонентных соединений и варьировать его плотностью в широких пределах. Исследовались пленки толщиной $d = 1.2 \div 1.5 \mu m$.

Темновое удельное сопротивление и фоточувствительность k (кратность изменения сопротивления) по длине пленок контролировались бесконтактным методом, по спаду темнового и светового потенциалов [5]. В табл. 1 приведены значения темнового удельного сопротивления и фоточувствительности при освещенности 15 lx, снятые при 300 К для пленок ХСП $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ различных составов. Видно, что сопротивление и фоточувствительность исследованных образцов при прочих равных условиях зависят от скорости их напыления. С увеличением w до значений $5 \cdot 10^{-3} \mu m/s$ наблюдается возрастание сопротивления и фоточувствительности пленок ХСП. При дальнейшем росте скорости напыления эти параметры начинают заметно уменьшаться.

Стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) снимались на образцах в форме „сэндвич“-структуры с нижним хромовым и верхним висмутовым электродами. Исследования показали, что для всех составов ХСП $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ наблюдается идентичная форма ВАХ: каждый из ее участков можно аппроксимировать степенной зависимостью $j = A \cdot U^n$. При напряженности электрического поля $E < 5 \cdot 10^4 V/cm$ имеет место омическая зависимость тока от напряжения ($n \approx 1$), а в электрических полях $5 \cdot 10^4 \div 10^6 V/cm$ проявляется участок ВАХ с $n \approx 2.2 \div 3.5$, который свидетельствует о протекании токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ) при экспоненциальном распределении ловушек [6]. При напряженности электрического поля $E > 10^6 V/cm$ наблюдается участок быстрого нарастания тока с $n \approx 7 \div 12$. Резкое возрастание ТООЗ на третьем участке ВАХ нами объясняется предельным заполнением ловушек (ПЗЛ) при напряже-

Таблица 1. Удельные сопротивления, фоточувствительность и концентрационные параметры локализованных состояний пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$, полученных при различных скоростях напыления

Материал $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$		Скорость осаждения, $w \cdot 10^3 \mu\text{m/s}$							
		1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
$x = 1$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$1.5 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{14}$	$2.5 \cdot 10^{14}$	$3.1 \cdot 10^{14}$	$2.7 \cdot 10^{14}$	$2.6 \cdot 10^{14}$	$2.1 \cdot 10^{14}$
	k	1.2	1.2	1.3	3.4	3.9	3.1	2.8	2.1
	n_t, cm^{-3}	$8.5 \cdot 10^{16}$	$8.2 \cdot 10^{16}$	$7.8 \cdot 10^{16}$	$7.6 \cdot 10^{16}$	$7.3 \cdot 10^{16}$	$7.2 \cdot 10^{16}$	$7.9 \cdot 10^{16}$	$8.1 \cdot 10^{16}$
$x = 0.7$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$2.2 \cdot 10^{14}$	$2.2 \cdot 10^{14}$	$2.6 \cdot 10^{14}$	$2.8 \cdot 10^{14}$	$6.9 \cdot 10^{13}$	$3.2 \cdot 10^{14}$	$3.1 \cdot 10^{14}$	$2.6 \cdot 10^{14}$
	k	1.9	2.2	4.5	7.9	9.7	9.4	7.5	6.3
	n_t, cm^{-3}	$6.4 \cdot 10^{16}$	$6.1 \cdot 10^{16}$	$5.9 \cdot 10^{16}$	$5.4 \cdot 10^{16}$	$5.1 \cdot 10^{16}$	$5.1 \cdot 10^{16}$	$5.3 \cdot 10^{16}$	$5.8 \cdot 10^{16}$
$x = 0.5$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$2.1 \cdot 10^{13}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$3.4 \cdot 10^{13}$	$4.7 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	$3.2 \cdot 10^{13}$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$
	k	14.5	17.3	21.2	27.6	15.3	23	19	16
	n_t, cm^{-3}	$4.7 \cdot 10^{16}$	$4.2 \cdot 10^{16}$	$3.9 \cdot 10^{16}$	$3.7 \cdot 10^{16}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	$3.2 \cdot 10^{16}$	$3.4 \cdot 10^{16}$	$3.8 \cdot 10^{16}$
$x = 0.3$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{13}$	$5.9 \cdot 10^{13}$	$5.7 \cdot 10^{13}$	$5.1 \cdot 10^{13}$	$5.3 \cdot 10^{13}$	$5.2 \cdot 10^{13}$
	k	7.5	10.9	12.5	19.4	25.8	27.7	25	22
	n_t, cm^{-3}	$3.7 \cdot 10^{16}$	$3.2 \cdot 10^{16}$	$2.9 \cdot 10^{16}$	$2.6 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	$2.8 \cdot 10^{16}$
$x = 0$	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	$5.9 \cdot 10^{11}$	$4.6 \cdot 10^{11}$	$4.6 \cdot 10^{11}$	$8.5 \cdot 10^{11}$	$4.3 \cdot 10^{12}$	$3.9 \cdot 10^{12}$	$3.6 \cdot 10^{12}$	$9.1 \cdot 10^{11}$
	k	29	34	49	56	62	48	42	37
	n_t, cm^{-3}	$2.2 \cdot 10^{16}$	$1.7 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{16}$	$9.1 \cdot 10^{15}$	$9.2 \cdot 10^{15}$	$9.4 \cdot 10^{15}$	$1.2 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{16}$

Таблица 2. Дрейфовая подвижность носителей заряда и энергетические параметры пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$

Состав: $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$	Скорость конденсации, $\mu\text{m/s}$	Дрейфовая подвижность, $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	Энергия активации подвижности, eV	Оптическая ширина запрещенной зоны, eV
$x = 1.0$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-8}$	0.15	2.35
$x = 0.7$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	0.18	2.17
$x = 0.5$	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-10}$	0.16	2.05
$x = 0.3$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-9}$	0.13	1.93
$x = 0$	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	0.10	1.75

ниях U , концентрация n_t которых связана с U равенством [7]:

$$n_t = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon}{e_0 d^2} \cdot U, \quad (1)$$

где ε — статическая диэлектрическая проницаемость вещества, e_0 — заряд электрона. Рассчитанные из соотношения (1) значения n_t приведены в табл. 1. Из нее следует, что при заданной скорости напыления концентрация ловушечных состояний возрастает с ростом содержания As_2S_3 в пленках $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$. Однако в пределах исследованных скоростей напыления значения n_t в пленках фиксированного состава остаются практически неизменными.

Изучение дрейфовой подвижности основных носителей заряда (дырок) времяпролетным методом [8] показало, что ее температурная зависимость подчиняется активационному закону [9] $\mu = \mu_0 \cdot \exp(-E_a/kt)$, где μ_0 — подвижность дырок при $T = 0\text{ K}$; E_a — энергия активации подвижности. Значения величины μ при комнатной температуре для пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$, полученных при скоростях напыления, соответствующих наибольшим значениям дрейфовой подвижности, приведены в табл. 2. Видно, что более высокой подвижностью обладают носители заряда в пленках As_2Se_3 . По мере повышения содержания As_2S_3 дрейфовая подвижность дырок в пленках $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ уменьшается, при этом энергия ее активации увеличивается.

Установлено, что при $\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ для всех исследованных составов пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ наблюдается экспоненциальная зависи-

мость коэффициента поглощения от энергии падающих фотонов $h\nu$, т. е. выполняется правило Урбаха [10]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left[-\frac{(h\nu - E_g)}{\bar{w}} \right], \quad (2)$$

где E_g — оптическая ширина запрещенной зоны ХСП, \bar{w} — энергетический параметр, характеризующий крутизну (степень размытости) края поглощения. В соответствии с (2) определены ширины запрещенных зон E_g пленок ХСП $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ (табл. 2). Обнаружено заметное влияние скорости напыления на край оптического поглощения. Оно наиболее ощутимо проявляется в образцах с большим содержанием As_2S_3 . Так, при изменении скорости напыления от $5.6 \cdot 10^{-3}$ до $9.0 \cdot 10^{-3} \mu\text{m/s}$ сдвиг края поглощения пленок As_2S_3 составляет 0.14 eV, в то время как для пленок As_2Se_3 — 0.05 eV. Смещение края в сторону больших энергий указывает на уменьшение протяженности „хвостов“ плотности состояний.

Закономерности влияния скорости напыления на электрофизические свойства тонких пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$, по нашему мнению, связаны со взаимодействием вакуумного конденсата с остаточными газами в рабочем объеме технологической вакуумной камеры. Процессы химической и физической адсорбции молекул остаточного газа поверхностью подложки резко снижают миграционную способность конденсирующихся атомов и молекул по поверхности подложки, создавая тем самым благоприятные условия для образования дефектов. При этом в случае малых скоростей напыления предпочтительнее образование дефектов, обусловленных внедрением молекул остаточного газа в матрицу ХСП. В этих условиях, по существу, происходит процесс самолегирования тонкой пленки. Большие же скорости осаждения пленок заданной толщины приводят к образованию преимущественно таких дефектов, которые связаны с объединением молекул вещества в различные конгломераты с большим количеством оборванных связей и микропор. Последние „впечатываются“ в матрицу основного вещества, образуя дефекты в виде каверн. Микропоры представляют собой пустоты в объеме тонкой пленки [11], т. е. области с большим количеством поверхностных состояний, вносящих вклад в электропроводность и механизмы переноса носителей заряда. Уменьшение плотности микропор приводит к увеличению сопротивления тонкой пленки. Фоточувствительность таких слоев возрастает за счет уменьшения темновой проводимости.

На основании исследования свойств пленок $(As_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$, полученных на рулонной лавсановой основе, установлена область оптимальных скоростей напыления, лежащих в пределах $(4 \div 7) \cdot 10^{-3} \mu\text{m/s}$. Пленки, полученные в таких условиях, обладают максимальным удельным сопротивлением и фоточувствительностью. Дрейфовая подвижность носителей заряда у них также наибольшая. Положение края основного поглощения таких пленок соответствует наибольшему значению энергии E_g и приближается к величине оптической ширины запрещенной зоны массивных стеклообразных образцов того же состава.

Список литературы

- [1] Любин В.М. // Структура и свойства некристаллических полупроводников. Л.: Наука, 1976. С. 415–425.
- [2] Панасюк Л.М. // Тез. докл. на Междунар. конгрессе по высокочувствительной фотографии и фотонике. М., 1980. С. 318.
- [3] Патент Великобритании № 2055154В. Способ вакуумного напыления и устройство для его осуществления. С 23 С 13/10, опубл. 6.01.83. [Приоритет СССР от 11.05.79].
- [4] Сенокосов Э.А., Ишимов В.М., Дементьев И.В. Устройство для нанесения покрытий на подложки. Патент ПМР № 01100229 от 20.12.2001 г.
- [5] Гренишин С.Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970. 375 с.
- [6] Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966. С. 192.
- [7] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с. [Пер. с англ. под ред. С.М. Рывкина]. [M.A. Lampert, Peter Mark. Current injection in solids. Academic Press, New York and London, 1970].
- [8] Spear W.F. // J. Non-Cryst. Solids. 1969. V. 1. P. 197–214.
- [9] Arkhipov V.I., Rudenko A.I. // Phys. Letters. 1977. V. 61A. P. 55–57.
- [10] Urbach F. // Phys. Rev. 1953. V. 92. N 5. P. 1324.
- [11] Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. М.: Энергоиздат, 1982. С. 60.