

Обратимые фотоиндуцированные изменения в спектре локализованных состояний в пленках AsSe

© Л.П. Казакова[¶], К.Д. Цэндин, М.А. Тагирджанов, Н.С. Аверкиев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 января 2005 г. Принята к печати 1 февраля 2005 г.)

В результате исследования температурной зависимости дрейфовой подвижности носителей заряда в пленках AsSe, претерпевающих фотоструктурные превращения, получено обратимое фотоиндуцированное изменение величин подвижности и ее энергии активации. Установлено, что значения дрейфовой подвижности и энергии активации зависели от условий отжига образцов. Форма импульсов дрейфа свидетельствовала об увеличении степени дисперсионности переноса в облученных и отожженных после облучения пленках. Получены значения концентрации и энергии локализованных состояний, контролирующих перенос в пленках AsSe до и после облучения.

Полученные данные свидетельствуют о возможности управления основными параметрами ловушек для носителей заряда.

Вследствие лабильности структурной сетки и локализации носителей заряда, обусловленных неупорядоченной структурой, халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) обладают рядом свойств, присущих только этим материалам. К таким свойствам относится их способность изменять свои оптические, физико-химические, фотоэлектрические свойства под воздействием света [1–6]. Важной особенностью этого эффекта является его обратимость, т.е. способность к восстановлению первоначальных свойств материала, достигаемому в процессе отжига образцов при определенной температуре.

Большинство исследователей в настоящее время связывают фотоиндуцированные изменения свойств ХСП с фотоструктурными превращениями, т.е. с изменением структуры вещества под действием света [3,7,8]. Однако механизм фотоструктурных превращений до настоящего времени не совсем ясен. В частности, практически не изучены изменения, происходящие в спектре локализованных состояний при фотоструктурных превращениях. Понимание механизма фотоиндуцированных изменений очень важно для получения ответов на фундаментальные вопросы, касающиеся электронных процессов в материалах с неупорядоченной структурой. Кроме того, эти знания необходимы при создании на основе ХСП различных устройств в микро- и оптоэлектронике.

С целью изучения механизма фотоструктурных превращений и изменений, происходящих при этом в спектре локализованных состояний, в данной работе проведены исследования дрейфовой подвижности носителей заряда в тонких пленках ХСП состава AsSe методом измерения времени пролета [9]. Этот метод позволяет наиболее прямым способом получать информацию о локализованных состояниях, контролирующих перенос носителей заряда.

Выбор материала для исследований обусловлен тем, что пленки состава AsSe претерпевают значительные

фотоиндуцированные изменения [7]. При облучении образцов светом He–Ne-лазера ($\lambda = 0.633$ мкм) мощностью около 40 мВт в течение 20 мин достигалась максимальная величина фотопотемнения при данной интенсивности света, соответствующая сдвигу кривой пропускания на ~ 0.14 эВ в длинноволновую область спектра.

Образцы для измерений имели структуру типа „сэндвич“. Пленки AsSe толщиной ~ 3.5 мкм напылялись в вакууме методом термического испарения. На стеклянные подложки предварительно наносился слой алюминия, который использовался в качестве нижнего электрода. Верхним электродом служила напыленная в вакууме на слой AsSe полупрозрачная пленка золота. Площадь верхних электродов составляла ~ 4 мм². До нанесения верхнего электрода производился отжиг как облученных, так и не облученных образцов при $T \approx 370$ К в течение 4 ч. Часть облученных образцов отжигалась при $T \approx 350$ К также в течение 4 ч. В результате отжига при $T = 370$ К облученных образцов их исходная прозрачность восстанавливалась практически полностью, а при отжиге при $T \approx 350$ К возрастала при $\lambda = 0.66$ мкм от 10 до $\sim 20\%$, т.е. приблизительно в 2 раза.

Исследования дрейфовой подвижности проводились методом измерения времени пролета носителей заряда через образец в режиме слабой инжекции [9,10], т.е. в условиях дрейфа малого заряда, не влияющего на распределение электрического поля. Инжекция неравновесных носителей заряда в образец осуществлялась с помощью сильно поглощаемого излучения азотного лазера ИЛГИ-503 с длиной волны 0.337 мкм и длительностью импульса ~ 8 нс. Исследовались импульсы фототока, соответствующие дрейфу дырок. Дрейф электронов не наблюдался из-за малой величины сигнала. Для проведения температурных измерений использовался продув подогретым воздухом камеры, в которой находился образец. Температура стабилизировалась таким образом, чтобы за время измерений (~ 1 мин) изменение температуры не превышало 0.5 градуса.

[¶] E-mail: kazakova@mail.ioffe.ru

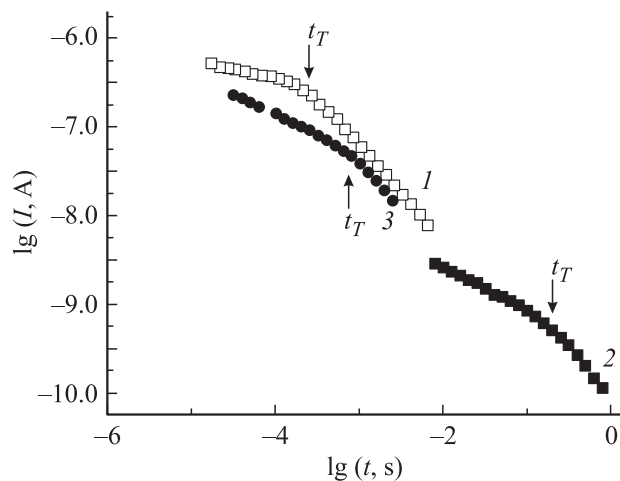


Рис. 1. Зависимость фототока от времени в пленках AsSe: 1 — исходной, отожженной после напыления, 2 — облученной и 3 — отожженной после облучения. $L = 3.5$ мкм, $V = 20$ В, $T = 297$ К.

Переходный фототок, наблюдаемый при дрейфе дырок в слоях AsSe, представлял собой продолжительный непрерывный спад тока во времени $I(t)$ (рис. 1). Время пролета носителей заряда через образец определялось по излому на кривых переходного фототока при их перестройке в двойном логарифмическом масштабе. На рисунке время пролета (t_T) показано стрелками.

Значение дрейфовой подвижности носителей заряда (μ) рассчитывалось по формуле [10,11]

$$\mu = L^2/t_T V, \quad (1)$$

где L — толщина слоя, V — напряжение, приложенное к образцу.

Как видно из рис. 1, в облученных пленках значительно уменьшался фототок, время пролета возрастало на 3 порядка, соответственно изменялась величина дрейфовой подвижности, которая уменьшалась от значения $\mu \cong 2 \cdot 10^{-5}$ см²/В·с при $T = 300$ К в исходной пленке до $\mu \cong 3 \cdot 10^{-8}$ см²/В·с в облученной. После отжига облученной пленки при $T = 370$ К μ опять возвращалась практически к исходному значению $8.5 \cdot 10^{-6}$ см²/В·с. Такое поведение дрейфовой подвижности согласуется с изменением подвижности, полученным ранее в более тонких слоях AsSe [12].

В результате температурных измерений в интервале $T = 290$ – 380 К было установлено, что во всех исследованных образцах величина дрейфовой подвижности экспоненциально возрастает с увеличением температуры в соответствии с формулой, полученной в рамках модели переноса, контролируемого многократным захватом носителей заряда на уровень локализованных состояний с плотностью N_l [10,13]:

$$\mu = \mu_0 (N_c/N_l) \exp(-E/kT), \quad (2)$$

где μ_0 — подвижность носителей заряда в разрешенной зоне, N_c — эффективная плотность состояний в

разрешенной зоне. В условиях дисперсионного переноса энергия E соответствует уровню, с которым за время измерения установилось термодинамическое квазиравновесие между свободными и захваченными носителями заряда.

Энергия активации дрейфовой подвижности зависела от состояния, в котором находится пленка (рис. 2). В необлученных и отожженных пленках энергия активации дрейфовой подвижности составляла $E_1 = (0.5 \pm 0.05)$ эВ. После облучения энергия активации возрастала и ее значение составило $E_2 = (0.75 \pm 0.05)$ эВ. В образцах, отожженных после облучения при $T \approx 370$ К в течение 4 ч, энергия активации подвижности была равна $E_3 = (0.51 \pm 0.05)$ эВ, близкой к E_1 . Однако в пленках, которые отжигались после облучения при $T \approx 350$ К в течение 4 ч, энергия активации отличалась от E_1 и составляла $E_4 = (0.62 \pm 0.05)$ эВ, а значение $\mu \cong 6 \cdot 10^{-7}$ см²/В·с при $T = 300$ К.

Из полученных данных видно, что если в результате отжига облученных пленок происходит восстановление исходных оптических свойств, то свойство реверсивности распространяется и на фотоиндуцированные изменения величины дрейфовой подвижности и ее энергии активации. Но если отжиг не обеспечивает полное восстановление исходных оптических свойств, то дрейфовая подвижность и ее энергия активации принимают промежуточные значения, соответствующие состоянию пленки между ее исходным и облученным состояниями. Этот факт указывает на наличие в запрещенной зоне

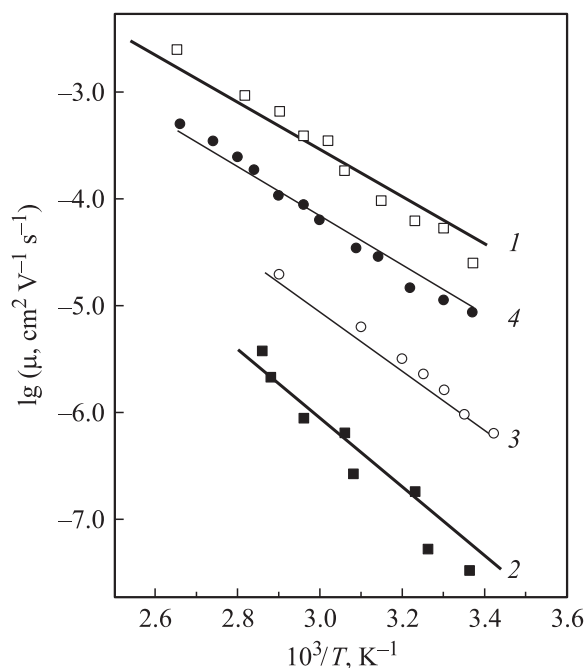


Рис. 2. Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок в пленках AsSe: 1 — до облучения; 2 — после облучения; 3, 4 — отожженных после облучения. 3 — при $T = 350$ К, 4 — при $T = 370$ К. $L = 3.5$ мкм, $V = 20$ В.

распределенных по энергии локализованных состояний. Сделанный вывод подтверждается также экспериментальными данными, полученными при исследовании в пленках AsSe переходного фототока $I(t)$ (рис. 1).

Исследование формы импульсов фототока, соответствующих дрейфу носителей заряда в исходных, облученных и отожженных после облучения пленках AsSe, показало, что зависимость $I(t)$, наблюдаемая во всех образцах вблизи времени пролета при изменении времени по крайней мере на порядок, можно описать степенными функциями:

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-(1-\alpha_i)}, & t < t_T \\ t^{-(1+\alpha_f)}, & t > t_T \end{cases}, \quad (3)$$

где $0 < \alpha_i, \alpha_f < 1$.

Известно, что такой вид зависимостей $I(t)$ характерен для дисперсионного переноса [10,11,13], который имеет место в условиях неустановившегося термодинамического равновесия между свободными носителями заряда и захваченными на распределенные по энергии локализованные состояния. В этом случае в образце дрейфует сильно размытый в пространстве пакет носителей заряда, скорость которого уменьшается во времени, а в момент $t = t_T$ из образца выходит центр тяжести такого пакета. Чем меньше величины параметров α_i и α_f , тем больше степень дисперсионности и тем сильнее размыт пакет дрейфующих носителей.

В результате исследований было установлено, что значения дисперсионных параметров α_i и α_f уменьшались в облученных и отожженных после облучения пленках. Так, если в исходных пленках $\alpha_i \cong 0.8$ и $\alpha_f \cong 0.1$, то в облученных — $\alpha_i \cong 0.5$ и $\alpha_f \cong 0.2$ и в отожженных после облучения — $\alpha_i \cong 0.5$ и $\alpha_f \cong 0.05$. Полученное уменьшение значений дисперсионных параметров, характеризующих зависимость $I(t)$ в облученных и отожженных после облучения пленках, свидетельствует о более сильном размытии дрейфующего пакета носителей заряда в этих пленках по сравнению с исходными и указывает на увеличение интервала энергий, в котором распределены локализованные состояния, ограничивающие дрейфовую подвижность. Энергетическое положение этих локализованных состояний соответствует энергиям активации дрейфовой подвижности, полученным в исходных, облученных и отожженных после облучения пленках. Формула (2) была использована для оценки плотности локализованных состояний на этих уровнях. Полагая $\mu_0 \cong 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и $N_c = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, были получены значения плотности локализованных состояний на уровне $E_1 = 0.5 \text{ эВ}$ в исходных пленках — $Nt_1 = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, на уровне $E_2 = 0.75 \text{ эВ}$ в облученных пленках — $Nt_2 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и на уровнях $E_3 = 0.51 \text{ эВ}$ и $E_4 = 0.62 \text{ эВ}$ в отожженных после облучения пленках — $Nt_3 = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $Nt_4 = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате облучения пленок, а также их последую-

щего отжига происходят значительные изменения как в энергетическом положении, так и в плотности локализованных состояний, ограничивающих дрейфовую подвижность носителей заряда. Практическое совпадение величин энергии активации дрейфовой подвижности в необлученных пленках AsSe и пленках стеклообразного As_2Se_3 , в котором, как известно [10,13,14–16], значения E связываются с положением уровней, соответствующих заряженным собственным дефектам C_1^- , позволяет предположить, что такова же природа локализованных состояний, ограничивающих дрейфовую подвижность, в исходных пленках AsSe, т. е., видимо, их природа обусловлена оборванными связями селена. То обстоятельство, что увеличение энергии активации дрейфовой подвижности в пленках AsSe после облучения коррелирует с возрастанием E в пленках системы As–Se с большим содержанием мышьяка (больше 50 ат %) [17], дает основание для предположения о связи природы локализованных состояний, ограничивающих дрейфовую подвижность в облученных пленках, с заряженными собственными дефектами P_2^- , создаваемыми атомами мышьяка с нарушенной координацией. Возмозности существования заряженных дефектов P_2^- в ХСП, содержащих мышьяк, рассматривалась в работе [13]. Как следует из этой работы, уровни состояний, соответствующих P_2^- -центрам, располагаются вблизи уровня Ферми, что согласуется с экспериментально определенной величиной $E_2 = 0.75 \text{ эВ}$. Изменения в величине дрейфовой подвижности и ее энергии активации, происходящие при облучении пленок AsSe, можно объяснить, если допустить значительное возрастание роли глубоких центров P_2^- , что может иметь место при происходящем в результате фотоструктурных превращений увеличении концентрации P_2^- -центров и уменьшении концентрации C_1^- -центров. Последующий отжиг пленок, видимо, приводит к восстановлению C_1^- -центров при одновременном уменьшении концентрации P_2^- -центров. В случае отжига при $T \approx 350 \text{ К}$, по-видимому, не успевают исчезнуть все глубокие ловушки — P_2^- -центры и не полностью восстанавливаются C_1^- -центры. Вследствие этого возникает широкий спектр локализованных состояний в интервале $0.5–0.75 \text{ эВ}$ над потолком валентной зоны. Энергия активации 0.62 эВ соответствует уровню, с которым за время измерений устанавливается термодинамическое квазиравновесие между свободными и захваченными носителями заряда. В результате отжига при $T \approx 370 \text{ К}$ происходит практически полный возврат как величины дрейфовой подвижности, так и ее энергии активации в исходное состояние. Однако низкое значение дисперсионного параметра α_i в этом случае может быть связано с более сильным размытием уровня C_1^- -центров.

Таким образом, на основании анализа полученных данных можно сделать вывод о возможности осуществления в пленках AsSe обратимого фотоиндуцированного изменения концентрации и энергетического положения собственных заряженных дефектов, контролирующего перенос носителей заряда.

Отметим также, что отжиг облученных пленок при $T \approx 350$ К приводил к возрастанию величины дрейфовой подвижности в 20 раз, при этом их прозрачность увеличивалась всего приблизительно в 2 раза. Этот результат свидетельствует о большой чувствительности методики исследования дрейфовой подвижности, позволяющей заметить изменения в спектре локализованных состояний еще на той стадии, когда не происходит существенных изменений в оптических свойствах пленок.

Авторы выражают благодарность Э.А. Лебедеву за поддержку работы и А.С. Сныткиной за помощь в проведении эксперимента.

Работа поддержана программами Министерства науки и образования РФ.

Список литературы

- [1] R. Chang. Mater. Res. Bull., **2**, 145 (1967).
- [2] S.A. Keneman. Appl. Phys. Lett., **19**, 205 (1971).
- [3] K. Tanaka. J. Non-Cryst. Sol., **35/36**, 1023 (1980).
- [4] Б.Т. Коломиец, В.М. Любин, В.П. Шило. Физика и химия стекла, **4**, 351 (1978).
- [5] V.L. Averyanov, B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin, M.A. Taguyrdzhanov. Proc. 7th Int. Conf. Amorph. and Liq. Semicond., ed. by W.E. Spear (Edinburgh, 1977) p. 802.
- [6] K. Shimakawa, S. Inami, S.R. Elliott. Phys. Rev. B, **42**, 11 857 (1990).
- [7] А.В. Колобов, К. Шимакава. В сб.: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996) с. 365.
- [8] A.V. Kolobov, J. Tominaga. J. Optoelectron. and Adv. Mater., **4**, 679 (2002).
- [9] W.E. Spear. J. Non Cryst. Sol., **1**, 197 (1969).
- [10] Э.А. Лебедев, Л.П. Казакова. В сб.: *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996) с. 141.
- [11] G. Pfister, H. Scher. Adv. Phys., **27**, 747 (1978).
- [12] L.P. Kazakova, L. Toth, M.A. Taguyrdzhanov. Phys. Status Solidi A, **71**, K107 (1982).
- [13] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: N. Mott, E. Davis. *Electronic processes in non-cryst. solids*].
- [14] R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
- [15] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche. Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
- [16] В.И. Архипов, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, А.И. Руденко. ФТП, **21**, 724 (1987).
- [17] L. Toth. Proc. Int. Conf. Amorph. Semicond.-84 (Gabrovo, 1984). v. 1. p. 236.

Редактор Л.В. Беляков

Reversible photoinduced changes in localized states spectrum in AsSe films

L.P. Kazakova, K.D. Tsendin, M.A. Taguyrdzhanov, N.S. Averkiev

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A study of the temperature dependence of carrier drift mobility in AsSe films undergoing structural transformations revealed a reversible photoinduced change in the mobility and its activation energy. It was established that these two quantities depend on conditions of sample annealing. The shape of drift pulses indicated that the dispersity of the transport in both irradiated and irradiated and then annealed films increases. The concentrations and energies of localized states controlling the transport in AsSe films before and after the irradiation have been determined. The data obtained indicate that the main parameters of traps for charge carriers can be controlled.