

Академия наук Украины
Институт полупроводников

На правах рукописи

УДК 539.213:621.317:621.315.592

ДАНЬКО Виктор Андреевич



СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ As_2S_3-Ag

01.04.10 - физика полупроводников
и диэлектриков

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев 1992

Работа выполнена в Институте

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00815065 (P)

Научный руководитель: канд
ИНД

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
БЛОНСКИЙ Б.В.

доктор физико-математических наук
КОРБУТЯК Д.В.

Ведущая организация: Институт проблем регистрации
информации АН Украины

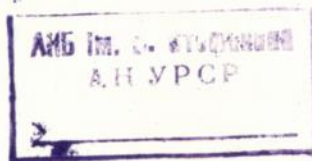
Защита состоится "16" октября 1992 г. в 14¹⁵
часов на заседании специализированного совета К 016.25.01
при Институте полупроводников АН Украины по адресу:
252650, Киев-28, проспект Науки, 45

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института полупроводников АН Украины

Автореферат разослан "15" сентября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

БЕЛЯЕВ А.Е.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

В основе разработки целого класса регистрирующих сред для оптической записи информации лежит явление фотостимулированного взаимодействия полупроводника и металла. Суть данного эффекта, открытого еще в 1966 г., который чаще обозначается терминами "фотолегирование", "фотостимулированная диффузия" состоит в том, что в тонкопленочных структурах полупроводник-металл под воздействием светового облучения (или ионных, электронных потоков) наблюдается перенос металла в слой полупроводника, что приводит к образованию видимого изображения непосредственно в процессе экспонирования. При этом формируется новая фаза - легированный металлом полупроводник, оптические, электрические и др. свойства которого отличаются от свойств исходных материалов.

Выбор полупроводников и металлов на основе которых можно создавать светочувствительные структуры полупроводник-металл (ССПМ) довольно широк. С точки зрения практических применений структуры на основе серебра и халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) наиболее перспективны. Они могут использоваться для записи информации с высокой плотностью амплитудным и фазовым методами, в качестве неорганического резиста в микроэлектронном производстве, в оплотехнике (голографические дифракционные решетки, голографические зеркала, линзы, измерительные микрошкалы и сетки) и в других отраслях.

Эффект фотолегирования, как и сами структуры полупроводник - металл является сложным для исследования объектом. В нем взаимосвязаны диффузионные явления и фотохимические реакции, фотоэлектрические процессы на контактах полупроводник-металл и гетеропереходах с изменяющимися параметрами. Перспективность с точки зрения практических применений стимулирует, несмотря на указанные трудности, интерес к исследованию природы явления, характеристик светочувствительных структур, созданных на его основе. Существует обширная научная и патентная литература по исследованию и применению эффекта фотолегирования. Однако механизм фотолегирования в структурах полупроводник-металл до настоящего времени не установлен, что, естественно, не позволяет полностью реализо-

вать возможности таких структур как регистрирующих сред. В частности, к началу настоящей работы отсутствовали экспериментальные данные об электрических свойствах фотолегированных слоев, характеристиках контактов и гетеропереходов в структурах ХСП-Аg, взаимосвязи фотоэлектрических процессов и фотостимулированного массопереноса. Решение перечисленных выше задач и составляло основную цель представляемой работы.

Типичным, наиболее изученным представителем светочувствительных систем полупроводник-металл является структура на основе трисернистого мышьяка и серебра. Эта система, обладающая высокой стабильностью характеристик при комнатной температуре, чаще других используется в качестве модельной в исследованиях изучаемого эффекта. Поэтому она и была выбрана в качестве объекта исследований.

Главной особенностью реализованного в представляемой работе подхода при изучении фотолегирования в структуре As_2S_3-Ag было исследование электрических и фотоэлектрических свойств отдельных составляющих экспонированной структуры и их сопоставление с характеристиками светочувствительности данного объекта. Такой подход позволил установить взаимосвязь фотоэлектрических процессов, протекающих в структуре во время облучения, с эффектом фотолегирования и влияние на них различных факторов - энергии кванта фотоактивного света, температуры, предварительной обработки и т.д., предложить модель эффекта светочувствительности структуры As_2S_3-Ag .

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Проведено исследование спектральных зависимостей эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) светочувствительности структуры As_2S_3-Ag . Установлена зависимость $E_{эфф}$ от параметров, описывающих изменение коэффициента поглощения (α) легированного полупроводника на длинноволновом краю светочувствительности системы. Определено влияние предварительной обработки на светочувствительность и $E_{эфф}$.

Впервые исследованы электрические и диффузионные характеристики фотолегированного серебром до уровня 32 ат.% слоя $As_2S_3 (As_2S_3Ag_{2,4})$, который образуется при экспонировании структуры As_2S_3-Ag . Получены удельная проводимость, ее ионная и электронная составляющие, их энергии активации, определена концентрация основных носителей, их

дрейфовая подвижность и коэффициент диффузии, а также коэффициент биполярной диффузии, характеризующий массоперенос серебра в слое. Исследовано влияние отжига и облучения на свойства электро- и массопереноса в слое $As_2S_3Ag_{2.4}$. Изучены зависимости толщины и массы слоя $As_2S_3Ag_{2.4}$ от температуры отжига, исследован фазовый и сравнительный элементарный состав свежеприготовленных и отожженных слоев $As_2S_3Ag_{2.4}$.

Проведено моделирование процесса фотолегирования в структуре As_2S_3-Ag на образцах планарно-сэндвичной конфигурации. Впервые определены фотоактивные области этой системы, исследованы фотоэлектрические процессы, происходящие в них при облучении. Сравнение спектров чувствительности исходной структуры и образцов, представляющих собой модели фотоактивных областей позволило оценить вклады этих процессов в стимулирующую массопереноса при экспонировании структуры фотоактивным светом различного спектрального состава. Установлены условия при которых фотолегирование в системе As_2S_3-Ag происходит с минимальной энергией активации.

Впервые исследована концентрационная зависимость электрической проводимости фотолегированных серебром пленок As_2S_3 в интервале концентраций 2 - 32 ат.%. Установлен знак основных носителей тока в этих слоях, и знак электронных носителей в пленках, в которых отсутствует ионная составляющая проводимости. На основании анализа концентрационной зависимости энергии активации электронной составляющей проводимости и ширины запрещенной зоны исследуемых пленок построена энергетическая диаграмма гетероперехода легированный-нелегированный ХСП.

Построена феноменологическая модель явления фотолегирования в структуре As_2S_3-Ag . Показана взаимосвязь фотоэлектрических процессов в фотоактивных областях с фотостимулированным массопереносом в структуре.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ

Исследовано влияние на свойства фотолегированных пленок низкотемпературного отжига, который применяется при ускоренных климатических и временных испытаниях изделий опто- и электронной техники, изготавливаемых с применением систем ХСП-Ag. Указаны оптимальные параметры такого отжига, хорошо стабилизирующего свойства таких пленок.

На основании изучения влияния предварительной обработки на светочувствительность структуры As_2S_3-Ag указана возможность повышения светочувствительности данной структуры в длинноволновой области спектра путем предварительного облучения системы более коротковолновым светом.

ПОЛОЖЕНИЯ ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Спектральная зависимость эффективной энергии активации светочувствительности системы As_2S_3-Ag в длинноволновой области чувствительности описывается выражением $E_{эфф} = E + \gamma(\epsilon_0 - h\nu)$, второе слагаемое которого определяется спектральной зависимостью коэффициента поглощения промежуточного фотолегированного слоя. Величина E является энергией активации фотостимулированного массопереноса в светочувствительной структуре As_2S_3-Ag .

2. Зависимость электропроводности фотолегированных пленок As_2S_3 от концентрации серебра (C_{Ag}) характеризуется возрастанием величины проводимости и понижением ее энергии активации при увеличении C_{Ag} . При $C_{Ag} \geq 29$ ат.% основными носителями тока в пленках являются ионы Ag^+ , при $C_{Ag} \leq 20$ ат.% - дырки.

3. Высокая ионная проводимость оптимально ($C_{Ag} = 32$ ат.%) фотолегированного As_2S_3 , совместно с большой величиной коэффициента диффузии ионов Ag , обеспечивает необходимые потоки серебра из металлического слоя к границе легированный-нелегированный полупроводник при фотолегировании в системе As_2S_3-Ag .

4. Фотолегирование в структуре As_2S_3-Ag происходит с минимальной энергией активации при данных условиях облучения в случае формирования промежуточного легированного слоя с концентрацией Ag 32 ат.%. Отклонение в концентрации в любую сторону от оптимальной ведет к возрастанию энергии активации.

5. Наиболее фотоактивными областями в структуре As_2S_3-Ag являются границы раздела металл-легированный As_2S_3 и легированный-нелегированный ХСП, причем облучение только последней может обеспечить протекание всего процесса фотолегиования. Контакт $Ag-As_2S_3Ag_{2.4}$ представляет собой контакт металла с твердым электролитом, где существует двойной заряженный слой, а область между легированным и нелегированным

As_2S_3 - варизонную структуру с переменным расстоянием между уровнем Ферми и валентной зоной.

6. Светочувствительность системы As_2S_3-Ag в области междузонных переходов As_2S_3 обеспечивается фотостимулированными процессами на обеих фотоактивных границах, а за краем собственного поглощения нелегированного полупроводника - процессами на границе раздела $Ag-As_2S_3Ag_{2,4}$.

7. Низкотемпературный отжиг фотолегированных серебром слоев As_2S_3 изменяет их характеристики проводимости, приближая к свойствам объемных стекол.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты работы были представлены на двух международных конференциях (2-й симпозиум "Химия твердого тела", Пардубице, Чехословакия, 1989 г. и "Некристаллические полупроводники-89", Ужгород, СССР, 1989 г.), также 6-и Всесоюзных конференциях и семинарах.

ПУБЛИКАЦИИ

Основные результаты диссертации опубликованы в 11-и работах, список которых приведен в конце автореферата.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационная работа состоит из введения и пяти глав. В конце работы сформулированы основные выводы. Объем диссертации составляет 137 страниц, включая 35 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 147 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель работы, указаны основные решаемые в работе задачи и научная новизна, изложены положения, вынесенные на защиту, дано краткое описание содержания работы по главам.

В первой главе представлен обзор известных литературных данных по проблеме фотолегирования в ССПМ. Особое внимание уделено результатам изучения системы As_2S_3-Ag , которая является объектом исследования данной работы. Рассмотрены результаты исследований основных свойств ССПМ, стеклообраз-

ного As_2S_3 и пленок, полученных при его вакуумном осаждении, халькогенидных стеклообразных полупроводников, легированных металлами, а также контакта ХСП-металл. Кроме экспериментальных данных рассматривается эволюция модельных представлений о природе явления фотолегирования в ССПМ. Показано, что при разработке механизма явления все больше внимания уделяется роли промежуточного легированного слоя. Однако, свойства этого слоя даже для наиболее исследованной системы As_2S_3-Ag изучены довольно слабо. Это и предопределило направление исследований данной работы, а именно, изучение свойств легированного слоя и его границ с металлом и нелегированным полупроводником.

Вторая глава посвящена изучению спектральных зависимостей эффективной энергии активации светочувствительности системы As_2S_3-Ag и влияния на эту величину предварительной обработки системы.

В первом разделе для оценки эффективности фотолегирования введено понятие относительной квантовой чувствительности $S_N = \frac{C}{N} \int \frac{dE}{E} (dE)$ - время облучения за которое пропускание системы на длине волны зонда увеличивается на постоянную $\int \frac{dE}{E}$, N - среднее количество квантов фотоактивного света, поглощаемых облучаемым участком системы за единицу времени, C - постоянная). Поскольку пропускание контролировалось на длине волны 1,5 мкм (область прозрачности как нелегированного так и легированного полупроводника), а $\int \frac{dE}{E}$ регистрировалось при одном и том же уровне пропускания системы, величина S_N однозначно связана со скоростью расходования металлического слоя. Дано описание экспериментальной установки для определения S_N при различных температурах, описана технология получения исследуемых структур As_2S_3-Ag .

В последующем разделе представлены результаты исследования температурной зависимости S_N для различных длин волн фотоактивного света. Исследуемая спектральная область (450-750 нм) включает длинноволновый край спектральной чувствительности системы. Из температурных зависимостей S_N определены значения $E_{эфф}$ и ее спектральная зависимость, которая для фотоактивного света с 2,2 эВ хорошо описывается прямой линией:

$$E_{эфф} = E + f(E_0 - h\nu)$$

Второе слагаемое этого выражения определяется урбаховской зависимостью коэффициента поглощения легированного ХСП с соответствующими параметрами γ и ϵ_0 . Таким образом, температурный сдвиг урбаховского края поглощения и предопределяет спектральную зависимость $E_{\text{эфф}}$. Величина E является истинной энергией активации фотостимулированного массопереноса в светочувствительной структуре, которая для системы As_2S_3-Ag в данной спектральной области оказалось равной 0,08 эВ.

Влияние предварительного облучения и отжига на светочувствительность системы As_2S_3-Ag рассмотрено в последнем разделе второй главы. Влияние отжига на спектральную зависимость $E_{\text{эфф}}$ определяется условиями формирования промежуточного легированного слоя, а не отжигом объема нелегированного As_2S_3 .

После предварительного облучения системы светом с энергией кванта $h\nu^0$ энергия активации фотолегирования становится меньше на некоторую величину Δ , зависящую от $h\nu$:

$$E_{\text{эфф}}^0(h\nu) = E_{\text{эфф}}(h\nu) - \Delta(h\nu),$$

что справедливо для $h\nu < h\nu^0$. Предварительное облучение коротковолновым светом позволяет увеличивать светочувствительность системы As_2S_3-Ag в длинноволновой области.

Систему As_2S_3-Ag , в наиболее общем случае, в процессе экспонирования необходимо рассматривать как трехслойную, состоящую из слоев металла, легированного и нелегированного полупроводника. При неисчерпанных слоях Ag и As_2S_3 распределение концентрации серебра в промежуточном легированном слое почти однородное с содержанием в 32 ат.% (состав $As_2S_3Ag_{2.4}$). Исследованию электрических и диффузионных свойств этого вещества посвящена третья глава работы.

Исследования электро-, массопереноса в $As_2S_3Ag_{2.4}$ выполнены на образцах с планарным размещением электродов, расстояние между которыми составляло 50 - 5000 мкм. Образцы получали термическим испарением в вакууме слоев As_2S_3 и Ag , соответствующих толщин, и последующей засветкой до полного фоторастворения серебра. Полная проводимость $As_2S_3Ag_{2.4}$ измерялась на ячейках с обратимыми серебряными электродами, а ее электронная составляющая по методу Йокоты с использованием золотых электродов. Чтобы учесть сопротивление при-

контактных областей измерения проводились на образцах различной протяженности. Температурные зависимости проводимости изучены в интервале температур 293–360 К. Эти измерения проводились в термостате позволявшем фиксировать температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Коэффициент совместной диффузии в As_2S_3 , фотолегированном серебром до уровня 32 ат.%, определяли из кривых установления и спада концентрационной поляризации на образцах с необратимыми электродами.

В исследованном интервале температур температурная зависимость ионной проводимости $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2.4}$ описывается активационным законом. Величина проводимости этого слоя (значения удельной проводимости, энергии активации проводимости, как и других величин, характеризующих свойства $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2.4}$ при температуре 300 К приведены в таблице) довольно высока и на 10 порядков превышает проводимость нелегированного As_2S_3 . Значение электронной составляющей проводимости не превышало 20% полной во всем исследованном интервале температур. Кроме того при пропускании тока через ячейку $\text{Ag-As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2.4}$.

Таблица. Параметры электрической проводимости и массопереноса пленок $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2.4}$ при 300 К (\mathcal{G} – удельная проводимость, E_b – энергия активации проводимости, \tilde{D} – коэффициент биполярной диффузии, M_i – подвижность ионов серебра, n_i – концентрация подвижных ионов серебра, принимающих участие в токопереносе).

\mathcal{G} (Ом ⁻¹ ·см ⁻¹)	E_b (эВ)	\tilde{D} (см ² /с)	M_i (см ² /В·с)	n_i (см ⁻³)
$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,44	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{21}$

наблюдается перенос вещества от анода к катоду. Все это позволило утверждать, что исследуемое вещество является твердым электролитом, где основные носители тока – ионы серебра.

Для изучения фотоэлектрических свойств $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2.4}$ образцы облучали интегральным светом лампы накаливания интенсивностью 20 мВт/см². В результате такого воздействия электронная составляющая проводимости увеличивалась на 30–40%, при этом ионная проводимость, а также массоперенос от анода к катоду не изменялись.

Используя полученное значение коэффициента биполярной диффузии (см. таблицу) была оценена величина градиента концентрации необходимого для поддержания диффузионного потока ионов серебра ($5 \cdot 10^{15}$ ат/см²) обычно наблюдаемого при фотолегировании в системе As_2S_3-Ag . Оказалось, в структуре в которой уже сформирован слой $As_2S_3Ag_{2.4}$ протяженностью 100 нм, указанный поток обеспечивается разностью концентраций на границах легированного слоя менее одного процента от общего содержания серебра в данном веществе.

Учитывая описанные в главе результаты сделан вывод о том, что облучение однородно легированного слоя в светочувствительной системе As_2S_3-Ag не является определяющим фактором процесса фотолегирования, хотя и способствует протеканию этого процесса.

В четвертой главе представляются эксперименты, позволяющие определить фотоактивные области в структуре $As_2S_3 - As_2S_3Ag_{2.4} - Ag$. ССПМ в классическом исполнении представляет собой тонкослойный сэндвич (общей толщиной в несколько сотен нм), состоящий из слоев полупроводника и металла, трансформирующийся в процессе засветки в трехслойный (добавляется слой легированного полупроводника) с довольно резкими границами между слоями. Облучение такой структуры производится либо со стороны металла, либо со стороны полупроводника, при этом свет поглощается во всех структурных элементах системы. Поэтому, определить область, поглощение в которой дает основной вклад в процессе фотолегирования в таком случае сложно.

Для решения поставленной задачи система As_2S_3-Ag была "развернута" в планарно-сэндвичной конфигурации с учетом ее трехслойной структуры. Этот модельный образец позволял регистрировать перенос серебра при раздельном облучении границ раздела $As_2S_3Ag_{2.4} - Ag$ и $As_2S_3 - As_2S_3Ag_{2.4}$ или только слоя легированного полупроводника.

Было обнаружено, что при облучении лишь легированного слоя массоперенос отсутствует. Если же облучать область границы металла с легированным As_2S_3 , то наблюдается расход металлического серебра - серебро входит в легированный слой, вызывая поток Ag через легированную область. Кроме того, между серебряными электродами исследуемой ячейки возникает небольшая фото-э.д.с. с положительным потенциалом.

на освещаемом электроде. При замыкании ячейки накоротко в цепи наблюдается электрический ток. Исследование спектральных зависимостей тока короткого замыкания и потока серебра через границу обнаружило их корреляцию, что свидетельствует о взаимосвязи массопереноса и фотоэлектрических процессов на данной границе.

В предположении, что наблюдаемая фото-э.д.с. генерируется на барьере Шоттки, существующим на границе $Ag-As_2S_3Ag_{2.4}$, была определена высота данного барьера по методу Фаулера. Полученное значение 1,12 эВ довольно хорошо согласуется с пороговой энергией кванта излучения, способного стимулировать взаимодействие металла с полупроводником в системе As_2S_3-Ag . Поскольку легированный слой характеризуется высокой концентрацией подвижных ионов серебра (дебаевская длина экранирования $\sim 3,5 \cdot 10^{-9}$ см), контактное поле экранируется ионными носителями и на границе $Ag-As_2S_3Ag_{2.4}$ существует двойной заряженный слой. В равновесии дрейфовый поток, обусловленный полем этого слоя, практически полностью компенсирует диффузионный поток через границу. При облучении контакта происходит фотогенерация электронных носителей в легированном полупроводнике (или их фотоземисия из металла) и уменьшение поля контакта. Внешне это проявляется в возникновении фото-э.д.с. и возрастании потока серебра через границу.

При облучении границы раздела $As_2S_3Ag_{2.4}-As_2S_3$ также контролировался расход металлического серебряного контакта. Протяженность легированной области от места облучения до ее контакта с металлическим слоем в различных экспериментах составляла величину 50 - 150 мкм. Оказалось, что облучение области переменной концентрации вызывает не только ее сдвиг, но и диффузионный перенос серебра через легированную область, а также его переход через границу Ag - легированный ХСП даже без облучения этой границы. При этом также генерируется фото-э.д.с. с положительным знаком на оптимально легированном полупроводнике.

Исходя из полученных результатов был сделан вывод, что областями, поглощение света в которых наиболее эффективно стимулирует процесс фотолегирования в системе As_2S_3-Ag , являются границы раздела металла и легированного полупроводника, а также легированного и нелегированного ХСП, причем облучение только последней может обеспечить протекание всего процесса фотолегирования.

В последнем разделе четвертой главы описаны спектральные зависимости светочувствительности структур, представляющих собой модели фотоактивных границ системы As_2S_3-Ag , т.е. структур $Ag-As_2S_3Ag_{2.4}$ и $As_2S_3-As_2S_3Ag_{2.4}$ и их сопоставление со спектральной зависимостью светочувствительности исходной структуры. Установлено, что светочувствительность системы As_2S_3-Ag в длинноволновой области спектра (за краем собственного поглощения нелегированного As_2S_3) определяется процессами на границе металл-легированный полупроводник. В более коротковолновой области ($h\nu > 2,2$ эВ) светочувствительность зависит от процессов, происходящих на обеих границах, причем определяющую роль в фотостимулированных процессах на границе $As_2S_3Ag_{2.4}-As_2S_3$ играет свет, поглощаемый в нелегированном и/или слабо легированном As_2S_3 .

Исследование температурных зависимостей светочувствительности модельных образцов позволило сделать вывод о том, что минимальная энергия активации фотолегирования наблюдается в структурах с промежуточным легированным слоем с оптимальной концентрацией серебра. Отклонение в любую сторону от этой концентрации ведет к увеличению энергии активации процесса фотолегирования.

В пятой главе изложены результаты исследования слоев As_2S_3 , фотолегированных различными концентрациями серебра.

Граница раздела легированного и нелегированного As_2S_3 в светочувствительной системе As_2S_3-Ag представляет собой довольно узкую область, где концентрация серебра в полупроводнике меняется от оптимальной (32 ат.%) до, практически, нулевых значений. Для более детального изучения структуры и свойств этой границы были исследованы характеристики As_2S_3 , фотолегированного различными концентрациями Ag .

В первом разделе представлена зависимость электропроводности пленок трисульфида мышьяка от концентрации серебра в них. Температурная зависимость электронной составляющей проводимости на постоянном токе описывается экспоненциальным выражением. При росте концентрации серебра проводимость пленок, как и в случае объемных стекол, возрастает, а ее энергия активации (E_g) понижается. При содержании серебра ~ 20 ат.% появляется ионная составляющая проводимости, которая становится преобладающей при $C_{Ag} \geq 29$ ат.%. В образцах, где су-

шествует ионная проводимость E_a^e стабилизируется, не изменяясь с C_{Ag} , при этом энергия активации ионной проводимости уменьшается с ростом C_{Ag} .

Характерными особенностями фотолегированных серебром пленок As_2S_3 по сравнению со стеклами разреза $As-S-Ag$ является наличие довольно значительной электронной составляющей проводимости (15-20% полной) при больших значениях C_{Ag} , а также то, что в пленках появление ионной составляющей проводимости сдвинуто в область больших концентраций легирующего серебра. Низкотемпературный отжиг ($T_{от} = 360 K$), влиянию которого на исследуемые пленки посвящен второй раздел главы, приближает свойства фотолегированных пленок к свойствам массивных стекол аналогичного состава.

В нелегированном As_2S_3 основными носителями тока являются дырки, поэтому энергия активации проводимости интерпретируется как энергетическое расстояние от уровня Ферми E_F (который находится вблизи середины оптической щели) до вершины валентной зоны E_v . Для определения знака электронных носителей в фотолегированных слоях As_2S_3 (интервал $C_{Ag} 2 - 20$ ат.%) были проведены исследования знака термо-э.д.с. Во всем исследованном интервале концентраций образцы имеют знак т.э.д.с., соответствующий положительному заряду носителей тока, т.е., по крайней мере, для тех концентраций, где отсутствует ионная составляющая проводимости, основными носителями тока являются дырки. Таким образом, E_a^e можно рассматривать по аналогии с нелегированным As_2S_3 , как $E_F - E_v$. Из анализа концентрационных зависимостей E_a^e и ширины запрещенной зоны фотолегированных серебром пленок As_2S_3 построена зонная схема области переменной концентрации Ag на границе $As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3$.

Изложенные в представляемой работе результаты позволили дать феноменологическое описание фотостимулированных процессов в тонкослойной структуре As_2S_3-Ag . Свежеприготовленная система является двухслойной структурой, в которой фотостимулированный перенос серебра через границу $Ag-ХСП$ несколько затруднен, что проявляется в виде индукционного периода на кинетических зависимостях процесса. В течении индукционного периода формируется промежуточный легированный слой, распределение концентрации серебра в котором близко к прямоугольному и в наиболее общем случае такую структуру при дальнейшем экспонировании можно рассматривать как трех-

слойник $As_2S_3-As_2S_3Ag_{2.4}-Ag$. Исследование модельных образцов в планарно-сэндвичной конфигурации показали, что фотоактивными зонами в таких структурах являются границы раздела металла и легированного As_2S_3 , а также легированного и нелегированного полупроводника. Поглощение света именно на этих границах стимулирует массоперенос серебра в рассматриваемой структуре. Проводимость оптимально легированного слоя довольно высока, что приводит к значениям дебаевской длины экранирования меньше нанометра, поэтому электрические поля, возникающие на границах раздела во время их облучения в такой системе не перекрываются и их можно рассматривать независимо. Связь между процессами, происходящими на границах раздела легированного слоя с металлом и нелегированным As_2S_3 осуществляется путем диффузионного переноса вещества через этот слой.

Граница $Ag-As_2S_3Ag_{2.4}$ является контактом металла с твердым электролитом, на котором существует барьер типа Шоттки. Контактное поле этого барьера экранируется подвижными катионами серебра легированного слоя, что способствует образованию двойного электрического слоя, который в темноте при низких температурах препятствует переходу ионов Ag из металла в слой $As_2S_3Ag_{2.4}$. Облучение такого контакта ведет к разрядке двойного заряженного слоя фотогенерированными носителями, что сопровождается генерацией фото-э.д.с. и ускорением переноса ионов Ag^+ . При этом концентрация серебра в легированном As_2S_3 у контакта с металлом увеличивается, превышая 32 ат.%. Оптимально легированный слой характеризуется достаточно высокой ионной проводимостью и достаточно большим коэффициентом биполярной диффузии, которые практически не изменяются под действием облучения. Даже небольшой градиент концентрации в этом слое вызывает поток серебра.

Взаимосвязь фотоэлектрических явлений и фотостимулированного массопереноса характерны и для границы раздела легированный-нелегированный As_2S_3 . Граница между легированным и нелегированным As_2S_3 представляет собой варизонную структуру с переменным расстоянием уровня Ферми от краев зон. Облучение этой структуры приведет к генерации фото-э.д.с. и изменению поля в области гетероперехода. Серебро в As_2S_3 мигрирует в виде положительно заряженных ионов, а при легировании трисульфида мышьяка подвижность ионов значительно

возрастает с увеличением концентрации серебра и при $C_{Ag} = 32$ ат.% даже слабое поле (единицы В/см) приводит к заметному потоку Ag . Поэтому изменение поля гетероперехода на границе легированный-нелегированный As_2S_3 при его освещении будет сопровождаться релаксацией ионной подсистемы, т.е. потоком Ag .

ВЫВОДЫ

1. Исследована спектральная зависимость эффективной энергии активации светочувствительности в структуре As_2S_3-Ag . Показано, что вид зависимости $E_{эфф} = f(h\nu)$ в длинноволновой области спектра определяется поглощением фотоактивного света в легированном As_2S_3 .

2. Показана возможность изменения свойств системы путем дополнительной обработки (отжиг, предварительное облучение), при этом изменение скорости фотолегирования связано с изменением энергии активации этого процесса.

3. Проводимость тонких пленок сульфида мышьяка в результате фотолегирования его серебром значительно возрастает (на 9-10 порядков величины при $C_{Ag} = 32$ ат.%), а энергия активации проводимости понижается. При $C_{Ag} = 20$ ат.% в проводимости пленок As_2S_3 появляется ионная составляющая, которая становится преобладающей при концентрации серебра порядка 29 ат.%.

4. Низкотемпературный отжиг фотолегированных серебром пленок As_2S_3 , являющихся метостабильными, приближает их по свойствам к стеклам аналогичного состава, что проявляется в росте чисел ионного переноса, появлении ионной проводимости при меньших концентрациях серебра, в уменьшении энергии активации проводимости.

5. Перенос серебра через фотолегированный слой в светочувствительной структуре As_2S_3-Ag осуществляется в виде положительно заряженных ионов.

6. Показано, что высокая ионная проводимость и большая величина коэффициента совместной диффузии в оптимально фотолегированном As_2S_3 обеспечивает значительный поток серебра через этот слой при наличии небольшого градиента концентрации или слабого электрического поля, что позволяет поддерживать необходимые потоки серебра из металлического слоя к границе легированный-нелегированный ХСП при фотолегировании в системе As_2S_3-Ag .

7. Облучение слоя оптимально фотолегированного серебром As_2S_3 вызывает небольшое изменение характеристик электропереноса в данном веществе. Эти изменения (возрастание электронной составляющей проводимости) способствуют процессу фотолегирования в системе As_2S_3-Ag , но в силу своей незначительности не могут являться определяющим фактором его механизма.

8. Минимальная энергия активации светочувствительности структуры As_2S_3-Ag при данных условиях облучения обеспечивается в случае формирования промежуточного легированного слоя с оптимальным содержанием серебра.

9. Установлено, что наиболее фотоактивными областями светочувствительной структуры As_2S_3-Ag являются границы раздела металл-легированный As_2S_3 и легированный-нелегированный полупроводник, причем облучение только последней может обеспечивать протекание всего процесса фотолегирования: движение фронта легирования, перенос серебра через легированный слой и переход его через границу металл-легированный ХСП.

10. Чувствительность системы As_2S_3-Ag за краем собственного поглощения нелегированного As_2S_3 обеспечивается процессами на границе $Ag-As_2S_3Ag_{2,4}^c$ где существует двойной электрический слой.

11. Показано, что фотоэлектрические процессы, протекающие на обеих фотоактивных границах при их облучении, могут стимулировать массоперенос в структуре As_2S_3-Ag .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Костышин М.Т., Данько В.А., Минько В.И. О влиянии света на энергию активации переноса серебра в системе As_2S_3-Ag . - Киев, 1988. - 12 с. - Рукопись деп. в ВИНТИ, № 7296-В-88.

2. Костышин М.Т., Данько В.А., Минько В.И. Влияние предварительного облучения на энергию активации фотопроцесса в системе As_2S_3-Ag . // ЖНиПФик. - 1989. - т. 34, № 3. - с. 161-164.

3. Danko V.A., Kostyshin M.T., Minko V.I. Energy activation dependence on photon energy. - Proceeding of the second symposium on the Solid Chemistry, Pardubice, Czechoslovakia, June 26-30,

1989. - Pardubice: Institute of Chemical Technology, 1989. - p. 313-314.

4. Danko V.A., Indutny I.Z., Minko V.I. Ionic transport in amorphous As_2S_3 films photodoped with silver. - Proceeding International Conf. non-crystall. Semiconductors-89, Uzhgorod. Sept. 18 to 23, 1989, Ushgorod: PIK Patent, 1989. - vol. 2. - p. 234-236.

5. Данько В.А., Индутный И.З., Касярум О.П. и др. Фотостимулированные процессы в светочувствительных системах ХСП - Ag - Препринт № 8 - 89 Института Полупроводников АН УССР, Киев: 1989. - 26 с.

6. Danko V.A., Indutny I.Z., Kudryavtsev A.A., Minko V.I. Photodoping in the As_2S_3 -Ag thin-film structure // Phys. Status Solidi A. - 1991. - 124, N 1. - p. 235-242.

7. Данько В.А., Индутный И.З., Минько В.И. Особенности фотостимулированного переноса серебра в тонкопленочной системе As_2S_3 -Ag // Автометрия. - 1990. - № 6. - с. 67-71.

8. Данько В.А., Индутный И.З., Кудрявцев А.А., Минько В.И. Фотозлектронные процессы на границах раздела и механизмы переноса ионов в тонкослойной структуре As_2S_3 -Ag. Mat. 12-ой Всесоюзной конференции по физике полупроводников, Киев, 23-25 октября 1990 г. - Киев: Наукова думка, 1990. - ч. 2, - с. 61-62.

9. Данько В.А., Индутный И.З., Кудрявцев А.А. и др. Электрические и оптические свойства тонких слоев As_2S_3 фотолегированных серебром // УФЖ. - 1991. - т. 36, № 6. - с. 937-942.

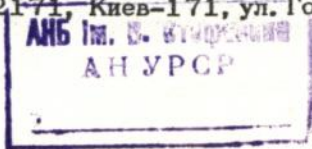
10. Данько В.А., Индутный И.З., Куликовский В.Ю., Минько В.И. Влияние отжига на характеристики проводимости и диффузионного массопереноса пленок As_2S_3 , фотолегированных серебром // Физ. и химия стекла. - 1991. - т. 17, № 1. - с. 148-153.

11. Данько В.А., Индутный И.З., Минько В.И. Изменение свойств пленок As_2S_3 , фотолегированных серебром, в результате отжига. Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического семинара "Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твердых телах", Львов-Дрогобич, 11 - 15.09.1990 г., Львов: ЦНТИ, 1990. - с. 87.

Подписано к печати 02.09.92. Формат 60x84 1/16. Бумага
офсетная. Офсетная печать. Усл.печ.л. 0,93. Тираж 100 экз.
Зак. 1318к.

Институт полупроводников АН Украины, 252650, Киев-28,
пр. Науки, 45.

ППП корпорации УкрНТИ, 252171, Киев-171, ул. Горького,
180.



467358

AB 25.678

AB 25.678

~~24~~

[Handwritten signature]