

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 539.213 : 621.317

В. А. ДАНЬКО, И. З. ИНДУТНЫЙ, В. И. МИНЬКО  
(Киев)

ОСОБЕННОСТИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА  
СЕРЕБРА В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ  $As_2S_3-Ag$

Явление фотостимулированного легирования металлами ряда халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) служит основой для создания высокоразрешающих регистрирующих сред. Суть явления состоит в том, что при облучении структуры, состоящей из тонких слоев ХСП и металла (серебра или меди), металл проникает в места засветки в полупроводник. При этом свойства полупроводника (оптические, электрические, химические и др.) значительно изменяются, что позволяет легко регистрировать изображение либо с помощью селективного травления удалять засвеченные или незасвеченные участки. Наиболее изученной и чаще всего используемой в качестве модельной является система  $As_2S_3-Ag$ . В такой системе при комнатной температуре темновая диффузия серебра незначительна, система сохраняет свои светочувствительные свойства в течение нескольких лет. Поэтому исследования фотостимулированных процессов не усложняются темновой диффузией и полученные результаты адекватно характеризуют воздействие световых квантов на перенос серебра из металлического слоя в  $As_2S_3$ .

Экспериментально установлено, что облучение системы  $As_2S_3-Ag$ , как и других систем ХСП —  $Ag$ , приводит к формированию легированного слоя с почти прямоугольным распределением концентрации  $Ag$ . Указанная концентрационная ступенька с резким передним краем распространяется в слое  $As_2S_3$  в процессе экспонирования, концентрация серебра в этой области порядка 32 ат. % [1], что соответствует составу  $As_2S_3Ag_{2.4}$ . Таким образом, систему  $As_2S_3-Ag$  в процессе экспонирования нужно рассматривать как трехслойную структуру. Перемещение серебра в процессе фотолегирования включает переход через границу  $Ag$  — легированный  $As_2S_3$ , движение в легированном слое и переход в нелегированный ХСП. Свет, поглощенный в различных областях структуры, может с неодинаковой эффективностью стимулировать процесс фотолегирования. Ряд авторов полагает, что движущие силы явления фотолегирования определяются поглощением света лишь на границе легированный — нелегированный ХСП [2], другие подчеркивают роль границы с металлом [3, 4]. Отдавалось также предпочтение поглощению в нелегированном слое [5] или в металле [6, 7]. Кроме того, отсутствуют экспериментальные исследования характеристик массо- и токопереноса и влияния облучения на этот перенос в фотолегированном промежуточном слое вышеуказанного состава. Неполнота экспериментальных данных и неоднозначность их трактовки затрудняют построение физической модели механизма фотолегирования, которая бы адекватно описывала данное явление.

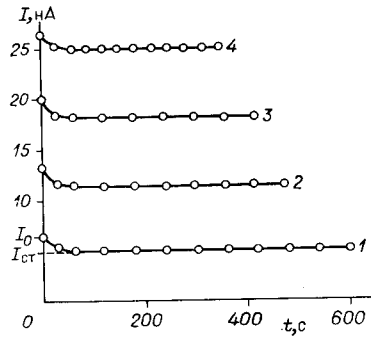


Рис. 1. Кинетическая зависимость величины тока через ячейку  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{Ag}$  для различных значений приложенного напряжения (мВ): 200 (1), 400 (2), 600 (3), 800 (4)

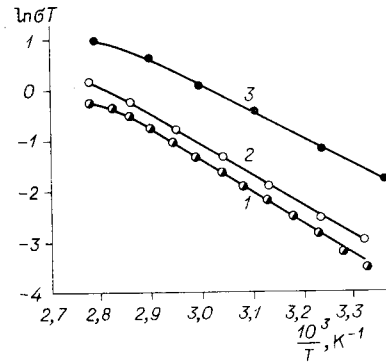


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости слоя  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  от температуры: 1 — электронная составляющая в темноте и 2 — при облучении, 3 — полная удельная проводимость в темноте

В настоящей работе изложены результаты исследований, позволяющие определить роль различных областей структуры  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ag}$  в процессе фотолегирования. Изучены свойства промежуточного легированного слоя, его границы с серебром и нелегированным  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Исследования слоев  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  проводились на планарной ячейке с электродами в виде узких полосок, расстояние между которыми составляло 50—5000 мкм. Образцы готовились термическим напылением в вакууме слоев  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ag}$  соответствующих толщин на стеклянную подложку с последующей засветкой до полного фоторастворения серебра. Толщина исследуемых легированных слоев 80—100 нм.

На рис. 1 показана зависимость величины тока от времени для различных значений напряжения, приложенного к ячейке  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{Ag}$ . В начальный период наблюдается поляризационное спадание величины тока от начального значения  $I_0$  к стационарному  $I_{ст}$ , что свидетельствует о неполной обратимости электродов, однако для серебряных электродов  $I_{ст}$  отличается от  $I_0$  не более чем на 25%. Если после пропускания тока электроды исследуемой ячейки замкнуть накоротко, то возникает деполяризационный ток  $I_{п}$  такой величины, что  $I_{ст} + I_{п}$  примерно соответствуют начальному значению тока  $I_0$ . Зависимость  $I_{ст} + I_{п}$  от напряжения описывается прямой линией, проходящей через начало координат. По этим ВАХ определялась полная удельная проводимость ячейки на постоянном токе  $\sigma$ . Проводимость на переменном токе, измеренная на этой же ячейке, не зависит от частоты в интервале 0,05—1 кГц и практически совпадает с величиной  $\sigma$ , полученной на постоянном токе. Результаты измерения зависимости  $\sigma$  от температуры представлены на рис. 2 (кривая 3). В интервале температур 300—360 К проводимость фотолегированного серебром сульфида мышьяка описывается активационным законом, значение  $\sigma$  при температуре 300 К и энергия активации проводимости ( $E$ ) приведены в таблице.

Чтобы выделить электронную составляющую проводимости, использовались ячейки с электродами из необратимого по серебру материала (золота или аквадага) с различными расстояниями между электродами, что позволило учесть сопротивление приэлектродных областей. Зависимость электронной составляющей удельной проводимости ( $\sigma_e$ ) от температуры изображена на рис. 2 (кривая 1). По этим данным определены числа переноса ( $\eta_i = \sigma_i / \sigma$ , где  $\sigma_i = \sigma - \sigma_e$ ) для ионной составляющей проводимости и энергия активации электронной проводимости  $E_e$  (см. таблицу). Близкие к единице значения чисел переноса свидетельствуют о том, что носителями тока в слое  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  являются в основном ионы серебра.

Пропускание через ячейку постоянного электрического тока сопровождается переносом серебра от электрода с положительным потенциалом к отрицательному, что регистрируется по соответствующим измене-

Параметры электрической проводимости и массопереноса для пленок  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  при  $T = 300 \text{ K}$

$\sigma, \text{Om}^{-1} \times \times \text{cm}^{-1}$	$\sigma_i, \text{Om}^{-1} \times \times \text{cm}^{-1}$	$\sigma_e, \text{Om}^{-1} \times \times \text{cm}^{-1}$	$\eta_i$	$E_e, \text{эВ}$	$E, \text{эВ}$	$D^*, \frac{\text{cm}^2}{\text{с}}$	$D_i, \frac{\text{cm}^2}{\text{с}}$	$\mu_i, \frac{\text{cm}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$	$n_i, \text{cm}^{-3}$
$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	0,53	0,44	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{21}$

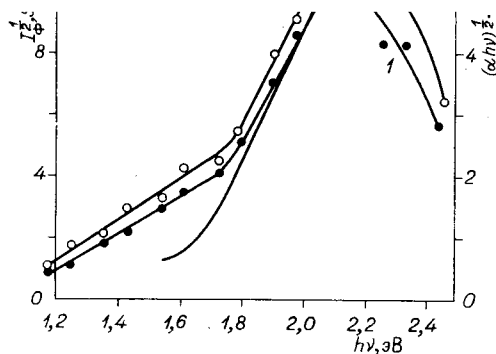
ниям сопротивления электродов. Измеряя ток через образец, можно определить величину полного прошедшего заряда, а зная зависимость сопротивления серебряного электрода от толщины, — количество ионов серебра, прошедших через образец. Использование значения чисел переноса определен эффективный заряд  $q_i$  ионов Ag, участвующих в токопереносе в легированном слое; при комнатной температуре  $q_i = -0,7e$ , где  $e$  — заряд электрона.

Ионная проводимость характеризует дрейфовый перенос серебра в легированном слое. Важными характеристиками такого слоя, определяющими его роль в процессе фотолегирования, являются параметры диффузионного массопереноса серебра. Поскольку серебро движется в  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  в виде ионов, их диффузия будет сопровождаться перемещением электронных носителей, обеспечивающих электронейтральность. Коэффициент совместной диффузии  $D^*$  можно определить, исследуя кинетику спада миграционной поляризации ячейки с необратимыми по серебру контактами [8]. Используя значение  $D^*$  при комнатной температуре, приведенное в таблице, можно оценить величину градиента концентрации, необходимого для поддержания определенного диффузионного потока ионов серебра через легированный слой. Типичное значение потока серебра при фотолегировании в системе  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ag} - 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Если в такой системе сформирован слой  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  толщиной 100 нм, то для поддержания указанного диффузионного потока достаточно разность концентрации на границах легированного слоя менее одного процента от средней концентрации Ag в слое.

Зная  $\sigma$  и  $\sigma_e$ , можно в биполярном приближении оценить коэффициент диффузии ионов  $D_i = D^* \sigma / 2\sigma_e$ , их дрейфовую подвижность  $\mu_i = D_i q_i / kT$ , а также концентрацию подвижных ионов  $n_i = \sigma_i / q_i \mu_i$  (см. таблицу). Концентрация подвижных ионов составляет  $\sim 40\%$  от общего количества атомов Ag, находящихся в слое  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$ .

Исследовалось также влияние света на транспортные характеристики слоев  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$ . Образцы облучались интегральным светом лампы накаливания (интенсивность  $\sim 20 \text{ мВт/см}^2$ ). Влияние света на приконтактные области образца исключалось, т. е. рассматривались только объемные свойства слоя  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$ . При этом наблюдается небольшой (30—40%) рост электронной составляющей проводимости (см. рис. 2, кривая 2). В то же время ионная составляющая тока при облучении легированного слоя не изменялась.

Увеличение электронной составляющей проводимости при облучении легированного слоя должно сопровождаться соответствующим увеличением коэффициента совместной диффузии. Однако поскольку погрешность определения  $D^*$  составляет около 50%, такое небольшое увеличение коэффициента диффузии надежно зарегистрировать не удалось. Полученные результаты позволяют оценить роль промежуточного слоя в процессе фотолегирования в системе  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ag}$ . Высокая ионная проводимость и большой коэффициент совместной диффузии обеспечивают значительный поток серебра через легированный слой при наличии небольшого градиента или слабого электрического поля. Облучение не вызывает существенного изменения этих характеристик. В то же время при аналогичных условиях экспонирования реальной системы  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ag}$  поток серебра в слой сульфида мышьяка возрастает не менее чем на



пять порядков величины по сравнению с темновым. Очевидно, такое ускорение не может быть обеспечено фотовозбуждением только легированной серебром области системы.

Для определения областей эффективного поглощения света в системе  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Ag}$  был изготовлен модельный образец в планарно-сэндвичной конфигурации (рис. 3, вставка а). Такой обра-

зец позволяет, экспонируя определенные участки, регистрировать поток серебра из серебряных электродов при раздельном облучении границ  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  или  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{As}_2\text{S}_3$ . Обнаружено, что при облучении границы раздела  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  (например, области электрода 1) между электродами 1 и 2 возникает небольшая ЭДС (до 30 мВ в зависимости от условий экспонирования) с положительным потенциалом на засвеченном электроде. При замыкании электродов накоротко в цепи протекает электрический ток, который сопровождается уходом серебра из облучаемого электрода в легированный слой. На рис. 3 показана спектральная зависимость тока короткого замыкания  $I_\phi$  (кривая 1) и потока серебра  $S$  (кривая 2) в слой  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$ . Обе кривые нормированы на единицу поглощенной световой энергии. Наблюдается определенная корреляция между этими кривыми, которые можно разделить на три участка: длинноволновый, где фототок и поток серебра изменяются пропорционально  $(h\nu)^2$ , участок крутого роста, который коррелирует с краем поглощения  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  (кривая 3) [9], и спад кривых при энергиях выше 2,1 эВ, что связано, по-видимому, с экранировкой активного света.

Корреляция спектральных характеристик электро- и массопереноса свидетельствует о взаимосвязанности этих процессов. Возникновение фотоЭДС наблюдаемой полярности показывает, что на границе  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$  существует потенциальный барьер, препятствующий в отсутствие облучения движению ионов серебра через рассматриваемую границу. При облучении контакта происходит фотогенерация электронных носителей и уменьшение поля барьера. Это проявляется в возникновении фотоЭДС и перемещении ионов серебра из металлического слоя в легированный полупроводник. Длинноволновый спектральный участок кривых на рис. 3 может быть связан с фотоэмиссией из металла или поглощением света на дефектах в слое  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4}$ .

При облучении области контакта  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{As}_2\text{S}_3$  наблюдается переход серебра из электродов 1 и 2 в легированный слой и внедрение его в слой  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Подобные эксперименты в планарной конфигурации выполнялись и ранее [10], и было показано, что облучение границы легированный — нелегированный ХСП вызывает перемещение этой границы. Наш опыт показывает, что облучение только границы  $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{As}_2\text{S}_3$  обеспечивает весь процесс фотолегирования, включая переход  $\text{Ag}$  из металлического слоя и движение в легированном слое  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Таким образом, движущие силы процесса фотолегирования связаны с облучением обеих границ раздела в трехслойной структуре  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{As}_2\text{S}_3$ ; диффузионное сопротивление легированного

слоя небольшое и при облучении изменяется мало. Облучение границы раздела металл — легированный  $As_2S_3$  вызывает переход ионов из металла, ионы диффундируют через легированный слой к нелегированному полупроводнику. Облучение границы  $As_2S_3Ag_{2,4} - As_2S_3$  вызывает переход серебра из легированного слоя в нелегированный  $As_2S_3$ , убыль серебра вблизи этого перехода компенсируется диффузионным переносом от металлического слоя через легированный  $As_2S_3$ . Процесс фотолегирования в зависимости от параметров слоев и условий экспонирования можно реализовать, облучая как обе, так и одну из вышеуказанных границ. Этим и объясняется неоднозначность результатов выполненных ранее исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldschmidt D., Bernstein T., Rudman P. S. The kinetics of photodissolution of silver in amorphous  $As_2S_3$  films // Phys. Stat. Sol. (a).— 1977.— 41, N 1.— P. 283.
2. Lakshmi Kumar S. T. A new model for photodiffusion of silver in amorphous chalcogenides // J. Non-Cryst. Sol.— 1986.— 88, N 2—3.— P. 196.
3. Matsuda A., Kikuchi M. Observations of photovoltage in Ag photodoping of amorphous  $As_2S_3$  films // Solid State Commun.— 1973.— 13, N 3.— P. 401.
4. Kluge G. A new interpretation of the photodoping effect in amorphous As — and Ge-chalcogenides // Phys. Stat. Sol. (a).— 1987.— 101, N 1.— P. 105.
5. Костышин М. Т., Романенко П. Ф., Красноженов Е. П. О применимости правила Урбаха для описания светочувствительности и поглощения света полупроводниковыми слоями с примесями и дефектами // ФТП.— 1968.— 2, № 8.
6. Janai M. Photodissolution of silver in amorphous  $As_2S_3$  films // Phys. Rev. Lett.— 1981.— 47, N 10.— P. 726.
7. Lis S. A., Lavine J. M. Ag photodoping of amorphous chalcogenides // Appl. Phys. Lett.— 1983.— 42, N 8.— P. 675.
8. Yokota J. On the theory of mixed conduction with special reference to the conduction in silver sulphide group semiconductors // J. Phys. Soc. of Jap.— 1961.— 16, N 11.— P. 2213.
9. Костышин М. Т., Касярум О. П., Кудрявцев А. А. Моделирование процесса фотолегирования в системе полупроводник — металл на основе представлений о ее трехслойной структуре // Укр. физ. журн.— 1987.— 32, № 7.
10. Owen A. E., Firth A. P. and Ewen P. J. S. Photo-induced structural and physico-chemical changes in amorphous chalcogenide semiconductors // Phil. Mag. B.— 1985.— 52, N 3.— P. 347.

*Поступила в редакцию 30 июня 1989 г.*

УДК 621.383.8 : 621.3.049.774.2

С. А. МАЛЫШЕВ, Н. А. СВЯТКИНА, Ю. А. СМАНЦЕР,  
В. С. ШЕВЦОВ  
(Минск)

#### ОБРАЗОВАНИЕ МЕЖЭЛЕМЕНТНОГО ИНВЕРСИОННОГО СЛОЯ В ЛАВИННЫХ МДП-ФОТОПРИЕМНИКАХ

Использование МДП-структур, работающих в режиме лавинного умножения, для регистрации импульсного излучения обладает рядом достоинств: внутренним усилением до  $10^4$ , слабой зависимостью амплитуды выходного сигнала от питающего напряжения, возможностью реализации режима счета фотонов [1, 2]. Все это делает их перспективными для применения в системах обработки оптической информации. В то же время при лавинном умножении происходит инжекция горячих носителей в диэлектрик, что является одной из причин деградации МДП-струк-