ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 134-137

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 134-137

УДК 539.213

ISSN 1729-4428

Р.Р. Романюк[1], О.Г. Миколайчук[2]

Фотоелектричні властивості аморфних плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bi_x$

[1]Західний науковий центр НАН України і МОН України,
вул. Матейка, 4, Львів, 79000, Україна, e-mail: zncnan@mai.lviv.ua
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005, Україна

Досліджено вплив Bi на фотоелектричні властивості аморфних плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bi_x$ ($0 \le x \le 0,15$). З уведенням Bi зменшуються енергія активації фотопровідності та фоточутливість плівок GeSe, GeS. Добавки вісмуту в кількості 7 ат. % зменшують приблизно на порядок фотопровідність зразків, а конденсати із вмістом Bi $x \ge 11$ ат.часток у межах чутливості приладів не проявили фотовідгуку.

Ключові слова: GeSe, GeS, Bi, плівки, фотопровідність, модифікування.

Стаття поступила до редакції 22.09.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Актуальним завданням керування властивостями невпорядкованих напівпровідників є пошук модифікуючих елементів для створення неоднорідних структур, які здатні помітно впливати на їх властивості. Дослідження авторів [1-5] показали, що легування вісмутом як кристалічних, так і аморфних матеріалів GeSe, GeS є ефективним інструментом керованого впливу на їх електричні та фотоелектричні властивості. Добавки Bi в склоподібний $Ge_{20}Se_{80}$ приводять до різкого зменшення фотопровідності і часу життя носіїв заряду [4]. В даній роботі викладені результати дослідження фотопровідності аморфних плівок складів $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bix$ ($0 \le x \le 0,15$), які розширюють наші уявлення про механізми входження модифікатора у вихідну матрицю, і є продовженням серії робіт [6,7] по вивченню властивостей даних матеріалів.

I. Експериментальна частина

Досліджувалися тонкі плівки складів $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bi_x$ (x = 0; 0,03; 0,07; 0,11; 0,15) товщиною 0,3-1,2 мкм. Синтез злитків GeSe і GeS здійснювався з вихідних компонент високої чистоти в евакуйованих кварцових ампулах при залишковому тиску 10^{-2} Па. Сплави з вісмутом отримували методом розплаву в ампулах стехіометричного GeSe(S) та добавок Bi певних концентрацій, які піддавалися вібрації та гартуванню в холодній воді. Тонкоплівкові конденсати отримували методом дискретного термічного випаровування у вакуумі 10^{-4} Па з використанням установки ВУП-5 на ситалові та скляні підкладки при температурі $T_п$ = 293К, на які попередньо напилювалися контакти з міді. Товщину плівок визначали із використанням інтерференційного мікроскопа МИИ-4, а також за передбаченою у ВУП-5 методикою.

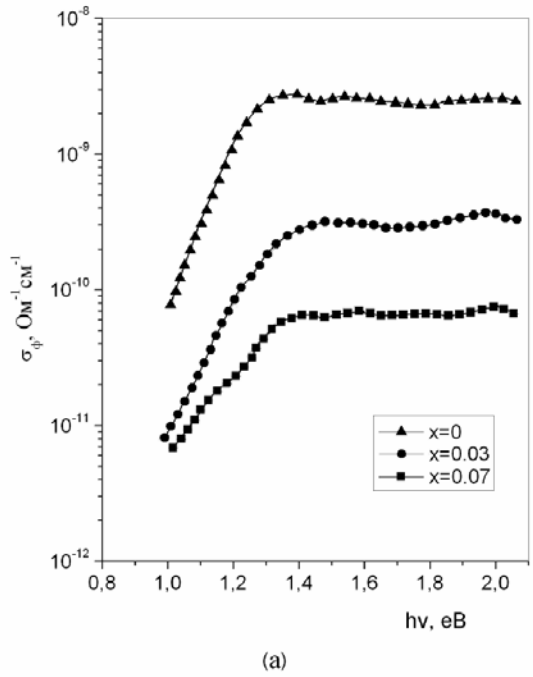
Установка давала можливість досліджувати фотоелектричні властивості зразків методами немодульованого і модульованого освітлення, з автоматизованим вимірюванням залежності фотоструму від температури та спектрального складу збуджувального світла. Як джерело випромінювання використовували галогенну кварцову лампу типу КГИ-250, встановлену в фокусі металічного дзеркала. Фотострум реєстрували електрометричним вольтметром В7Е-42. Сигнал знімали з еталонного опору, а фотопровідність обчислювали за формулою:

$$\sigma_{ф} = v(R+r_0)^2 / r_0^2 VR - vr_0 R(R+r_0) l / S,$$

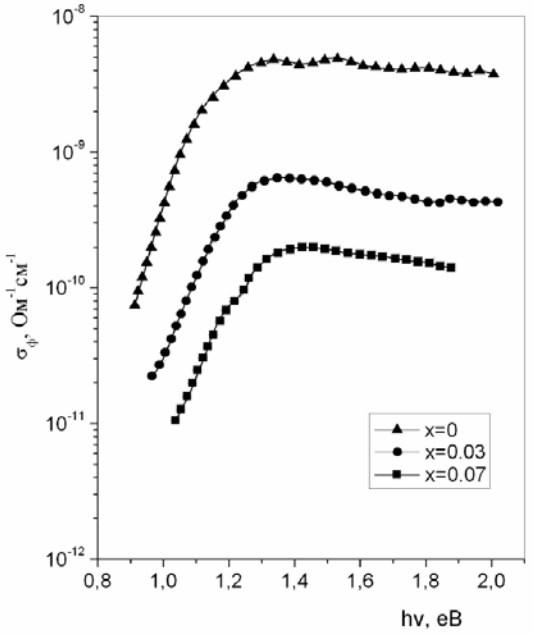
де v – змінний сигнал, який знімали з еталонного опору R; r_0 – опір зразка; V – напруга зміщення, яка подається на зразок і еталонний опір; l і S – довжина і площа поперечного перерізу зразка.

II. Результати та їх обговорення

Спектральні залежності фотопровідності (рис. 1) аморфних плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bi_x$ ($0 \le x \le 15$) свідчать, що червоні межі фотогенерації майже співпадають із положеннями країв оптичного

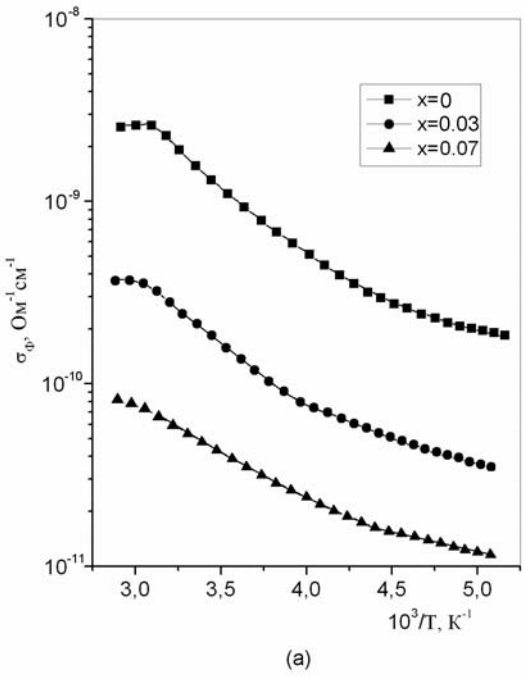


(а)

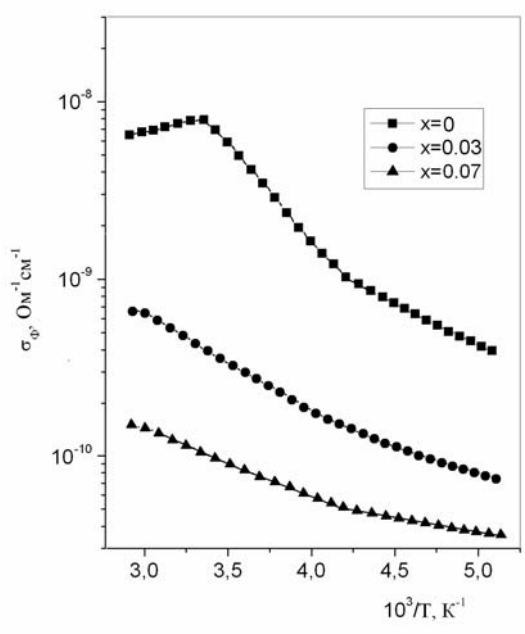


(б)

Рис. 1. Спектральні залежності фотопровідності аморфних плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$ (а) та $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ (б).



(а)



(б)

Рис. 2. Температурні залежності фотопровідності аморфних плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$ (а) та $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ (б).

поглинання цих зразків [6, 7] й знаходяться в межах 0,8-0,9 еВ для селенвмісних, 1,0-1,1еВ для сульфурвмісних зразків. На спектральних характеристиках фотопровідності спадні вітки в області енергій квантів світла, менших ніж ширина енергетичної щілини, які зумовлені зменшенням ймовірності фотоіонізації, достатньо розтягнуті, що може свідчити про розмитість кривої густини станів біля країв зон.

Добавки вісмуту в кількості 7 ат. % до GeSe і GeS зменшують приблизно на порядок фоточутливість плівок. Виходячи на максимум, фотопровідність дещо зменшується при збільшенні енергії фотонів. Перегин залежності $\sigma_ф(h\nu)$ зразків $(GeS)_{1-x}Bi_x$ при енергіях, що відповідають ширині забороненої зони кристалічного Bi_2S_3 (1,3 еВ), на нашу думку зумовлений присутністю у зразках квазікристалічної фази Bi_2S_3. На підтвердження цього припущення вказує також значна активність сульфуру в ряді Ge-S-Bi до утворення зв'язків Bi-S [5]. З урахуванням даних оптичних досліджень [6, 7] спектральна поведінка фотопровідності зразків GeS-Bi пояснюється утворенням в аморфній матриці енергетичних рівнів мікроугруповань атомів на

основі вісмуту в координації $BiS_{3/2}$.

Уведення Bi сприяє зменшенню фотопровідності, причому зразки із вмістом Bi $x \geq 11$ ат.часток у межах чутливості приладів не проявили фотовідгуку. Екстраполяції лінійних ділянок залежностей $(I_\phi h\nu)^{1/2}$ на енергетичну вісь дають значення ширини енергетичної щілини E_g, визначене на основі фотоелектричних досліджень (табл. 1). Величина E_g була дещо меншою від значень ширини оптичної щілини E_0, визначеної з даних вивчення краю поглинання [6, 7].

Таблиця 1

Значення ширини енергетичної щілини E_g, енергії активації фотопровідності ΔE_ϕ плівок GeSe(S)-Bi в різних інтервалах температур

Хімічний склад плівок	E_g, eB	ΔE_ϕ, eB		
		T > 290 K	T = 230-290 K	T < 230 K
GeSe	1,18	0,08	0,42	0,17
$GeSe_{0.97}Bi_{0.03}$	1,13	-	0,20	0,14
$GeSe_{0.93}Bi_{0.07}$	1,05	-	0,13	0,10
GeS	1,44	0,05	0,38	0,16
$GeS_{0.97}Bi_{0.03}$	1,39	0,03	0,35	0,14
$GeS_{0.93}Bi_{0.07}$	1,30	-	0,28	0,13

Оскільки при уведенні Bi в моноселенід та моносульфід германію електропровідність зростає, а коефіцієнт поглинання дещо збільшується, то зменшення фотопровідності можна пояснити зниженням тривалості життя електронів і дірок, створених квантом світла, які не встигають давати внесок у фотопровідність.

Для вияснення механізмів рекомбінації носіїв, які беруть участь у процесах фотопровідності, досліджено залежності фотопровідності від температури (рис. 2). При нагріванні охолоджених зразків $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bi_x$ фотострум наростає за експоненціальним законом: $\sigma_\phi \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_\Phi}{kT}\right)$. В інтервалі температур 230-290 К простежується активніше наростання фотопровідності з ростом температури у порівнянні з низькотемпературними ділянками (T < 230 К), які володіють значно меншою енергією активації фотопровідності.

Енергія активації в області температур 230 - 290 К залежить від наявності порівняно глибоко розміщених по енергії пасток, які контролюють дрейфову рухливість. У цьому випадку фотопровідність наростає в результаті вивільнення електронів і дірок, захоплених на ці пастки. При збільшенні вмісту Bi такі ділянки зростають, що може свідчити про наявність більшої кількості домішкових центрів, які відіграють все більшу роль у явищах перенесення. Більш полога низькотемпературна ділянка залежності $\sigma_\phi = f(1/T)$ вказує на те, що ефективну дрейфову рухливість при нижчих температурах контролюють мілко розміщені локалізовані стани. Плавна зміна нахилу залежності $\sigma_\phi = f(1/T)$ вісмутвмісних конденсатів є ознакою того, що у даних зразках рухливість контролюється широким пакетом локалізованих станів.

Для немодифікованих вісмутом зразків GeS і GeSe при подальшому підвищенні температури близько 290 К фотопровідність проходить через максимум. Це відповідає області температур, де фотострум стає співмірним з темновим [6,7]. Після цього фотопровідність зменшується при збільшенні температури. Така поведінка фотопровідності в інтервалі T > 290 К, на нашу думку, пов'язана із температурним гасінням фотопровідності. Оскільки для цієї ділянки температур темновий струм переважає над фотострумом, то рівноважне значення фотоструму залежить від рекомбінації між оптично збудженими носіями та збудженими термічно електронами і дірками, кількість яких з підвищенням температури збільшується.

Висновки

На основі проведених фотоелектричних досліджень аморфних плівок $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ та $(GeS)_{1-x}Bi_x$ встановлено, що добавки Bi зменшують енергію активації фотопровідності та фоточутливість конденсатів GeSe, GeS. Добавки вісмуту в кількості 7 ат. % зменшують приблизно на порядок фотопровідність зразків, а конденсати із вмістом Bi $x \geq 11$ ат.часток у межах чутливості приладів не проявили фотовідгуку. Отримані нами результати вивчення фотопровідності добре узгоджуються з даними авторів [3, 4]. Зменшення фотопровідності тонкоплівкових конденсатів GeS і GeSe при уведенні Bi зумовлено зростанням густини локалізованих станів в енергетичній щілині, унаслідок чого знижується час життя фотоносіїв.

Можна припустити, що в досліджених аморфних плівках є різні за природою центри рекомбінації з великою асиметрією перерізів захоплення основних рівноважних носіїв. Якщо температура або інтенсивність оптичного збудження змінюються, то відбувається перелокалізація нерівноважних носіїв

заряду [8] і змінюється частка рекомбінаційного потоку через заряджені дефектні центри, які залежно від положення рівня Фермі виконують функцію або центрів прилипання, або центрів рекомбінації. Це може приводити до зменшення тривалості життя фотоносіїв, а також до температурного гасіння фотопровідності.

Романюк Р.Р. – в.о. завідувача науково-аналітичного відділу;
Миколайчук О.Г. – кандидат фіз.-мат. наук, професор кафедри фізики металів фізичного факультету.

[1] D.I. Bletskan, V.N. Kabatsiy, V.V. Frolova. Peculiarities of the absorption edge and photoconductivity spectra of $(GeS_2)_x(Bi_2S_3)_{1-x}$ glasses // *Chalcogenide Letters*., **4**(10), pp.119-126 (2007).
[2] D.I. Bletskan, J.J. Madyar and V.N. Kabaciy. Effect of nonstoichiometry and doping on the photoconductivity spectra of GeSe layered crystals // *Semiconductors*, **40**(2),pp. 137-142 (2006).
[3] P. Kounavis, E. Mytilineou. Drift mobility and photoconductivity for p- and n-type sputtered $Ge_{25}Se_{75-x}Bi_x$ films // *J. Non-Cryst. Sol.*, **144**(1), pp. 103-105 (1989).
[4] G Mathew, J. Philip. Photoconductivity and carrier lifetime in In/Bi doped Ge-Se glasses // *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, pp. 5283-5291 (1999).
[5] C. Vautier. Role of metal impurity "Bi" in amorphous chalcogenide semiconductors // *Sol.State Phenomena*, 71, pp. 249-270 (2000).
[6] Р.Р. Романюк, І.С. Дуцяк, О.Г. Миколайчук. Вплив домішки вісмута на структуру та фізичні властивості аморфних плівок GeSe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **1**(1), сс. 101-107 (2000).
[7] О.Г. Миколайчук, І.С. Дуцяк, Р.Р. Романюк. Структура і фізичні властивості аморфних плівок $(GeS)_{1-x}Bi_x$ // *УФЖ*, **45**(3). сс. 306-310 (2000).
[8] А. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процесы в некристаллических веществах*. Мир, М. 1-2, 658 с. (1982).

R.R. Romanyuk[1], O.G. Mykolaychuk[2]

Photoelectric Properties of $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ and $(GeS)_{1-x}Bi_x$ Amorphous Films

[1]Western Scientific Centre, 4, Mateyko Str., Lviv, 79000, Ukraine, e-mail: zncnan@mai.lviv.ua
[2]Ivan Franko L'viv National University, 8, Kyryl and Mephodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The influence of Bi on the photoelectric properties of amorphous $(GeSe)_{1-x}Bi_x$ and $(GeS)_{1-x}Bi_x$ ($0 \le x \le 0,15$) films are studied. The activation energy of photoconductivity and photosensitivity of GeSe and GeS films decreases with addition of Bi-atoms. At addition of 7 at. % of Bi photoconductivity of samples decreases by one order, whereas condensates with additives of bismuth $x \ge 11$ at. % found no photoresponse within the sensitivity limits of instruments.

Key words: GeSe, GeS, Bi, films, photoconductivity, modification.