

УДК 546.23—126; 535.215

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ СЕЛЕНА

Ю. А. Черкасов, Н. Б. Захарова

В связи с проблемой нефотоактивного поглощения в молекулярных твердых телах проанализирована связь молекулярной и надмолекулярной структур селена со спектрами протекающих в нем фотоэлектрических явлений. Показано, что определяющую роль в появлении нефотоактивного поглощения играет фотогенерация носителей заряда через состояние связанной электронно-дырочной пары (экситона), структурно чувствительная и зависящая от энергии кванта, температуры и величины приложенного электрического поля.

Библиография — 109 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение (к проблеме нефотоактивного поглощения в молекулярных твердых телах)	2240
II. Кристаллические структуры селена	2241
III. Аморфные и аморфно-кристаллические структуры селена (случаи микрокристаллической фазы и поверхности раздела фаз)	2244
IV. Аморфные аналоги кристаллических структур селена	2252
V. Природа фоточувствительности и явление структурной сенсибилизации фотопоглощения	2256

I. ВВЕДЕНИЕ (К ПРОБЛЕМЕ НЕФОТОАКТИВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ)

Фотоэлектрические явления занимают одно из важных мест в проблеме взаимодействия света с веществом и лежат в основе жизненно важных процессов природы (фотосинтез, цветовое зрение) и консервации оптических изображений (фотографические процессы). Выполненные в последние годы систематические исследования абсолютного квантового выхода фотоэлектрических явлений в молекулярных (полимерных) фотопроводниках привели к выводу о существовании у них (в отличие от классических полупроводниковых кристаллов, например, германия и кремния) нефотоактивного краевого поглощения. Нефотоактивное поглощение, зачастую простирающееся далеко в глубину полосы поглощения, найдено для молекулярных фотопроводников различных классов, включающих кристаллические фотопроводники органической (антрацен) и неорганической (селен) природы, аморфные неорганические фотопроводники (аморфные структуры селена и его структуры с гетероатомами теллура, мышьяка, германия и др.), органические полисопряженные полимерные фотопроводники (полиацилениды), органические полимерные фотопроводники с насыщенной цепью (виниловые полимеры), а также органические полимеры, сенсибилизированные красителями¹⁻⁵. Определяющую роль в появлении нефотоактивного поглощения у перечисленных фотопроводников играет фотогенерация носителей заряда через состояние связанной электронно-дырочной пары (экситона), зависящая от энергии кванта, температуры и величины приложенного электрического поля. Найдено, что эффект структурно зависим, и

показано, что определенные структуры селена (как кристаллические, так и аморфные) не обнаруживают нефотоактивного поглощения в широком диапазоне энергий квантов и характеризуются во всей видимой области спектра предельно высоким квантовым выходом внутреннего фотоэффекта, близким к 100%.

В настоящем обзоре проанализирована связь молекулярной и надмолекулярной структур селена со спектрами протекающих в нем фотоэлектрических явлений. Рассмотрены аморфные, аморфно-кристаллические и кристаллические структуры селена и протекающие в них фотоэлектрические явления. Основное внимание уделено фотоэлектрическим явлениям во внешних электрических полях: фотопроводимости (электрофотографической чувствительности) в сильных полях, обеспечивающих полное собирание генерированных светом носителей и позволяющих измерить одну из важных характеристик взаимодействия света с веществом — квантовый выход внутреннего фотоэффекта, равный числу электронно-дырочных пар, созданных одним квантами света, поглощенным веществом; фотопроводимости в слабых электрических полях, в частности на сверхвысокой частоте, позволяющей уменьшить влияние контактов и изучать фотопроводимость даже при малых «сдвигах» носителей заряда. Кроме того, рассмотрены фотоэлектрические явления, протекающие без приложения внешних электрических полей, в частности за счет концентрационной диффузии фотоносителей (конденсаторная фото-ЭДС и контактная разность потенциалов).

Современная точка зрения на структуру селена состоит в том, что он рассматривается как неорганический полимер, сравнительно легко изменяющий молекулярную и надмолекулярную структуры⁶. Выяснение корреляции между структурой и свойствами для такого неорганического полимера, обладающего высокой светочувствительностью в широкой области спектра, поможет найти пути управления физическими свойствами полимеров вообще и, в частности, выяснить пути повышения довольно низкой светочувствительности органических полимеров.

II. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СЕЛЕНА

1. Структура молекулы и аллотропические формы

Особенностью селена является сложная по своей структуре и достаточно легко изменяющаяся под действием различных факторов молекула. Именно в этом усматривается причина существования в твердом состоянии селена нескольких аллотропических форм, которые одновременно могут существовать в широком интервале температур⁷. Состав внешних электронов изолированных атомов селена отвечает конфигурации $4s^24p^4$. Из шести внешних электронов два спаренных находятся в *s*-состоянии и два спаренных — в *p*-состоянии и поэтому не участвуют в образовании химической связи. Связь между атомами осуществляется двумя неспаренными электронами. Электронные облака неспаренных *p*-электронов каждого атома перекрываются с *p*-облаками соседних атомов таким образом, что образуются заполненные *p*-орбиты. Валентный угол 105,5° обусловливает спиральное расположение атомов селена в молекулярной цепи или образование восьмичленных колец. Отметим, что в результате перехода двух или четырех неспаренных электронов с *p*- или *s*- и *p*-орбит на *d*-орбиту селен может проявлять валентность, равную 4 или 6⁸. Межатомные связи внутри молекул сильные, ковалентные; относительно характера межмолекулярных связей единая точка зрения отсутствует. Авторы работ^{9, 10}, исходя из низкой температуры плавления

и легкой скальваемости по плоскостям кристалла, параллельным осям молекулярных цепей, считают, что межмолекулярные силы имеют характер сил типа Ван-дер-Ваальса. В работе¹¹, напротив, на основании малости межцепочечного расстояния в селене для осуществления взаимодействия типа Ван-дер-Ваальса и из-за превышения координационных чисел над максимально возможным числом p -связей сделан вывод о том, что для кристаллов селена наблюдается поворотный резонанс химических связей. Предполагается возможность гибридизации связей, распространенной на четыре атома второй координационной сферы, принадлежащей разным молекулярным цепям. Более высокая энергия связи гибридных орбит по сравнению с негибридизированными позволяет объяснить их высокую стабильность¹², а само существование гибридизированных связей должно приводить к понижению межмолекулярных энергетических барьеров¹².

Наиболее устойчивой кристаллической модификацией селена является тригональная модификация. Моноклинная α - и β - и кубическая α - и β -модификации, имеющие различные элементарные ячейки различных пространственных групп, также являются истинными кристаллическими состояниями⁷. Особенности строения кристаллических форм в значительной степени определяются молекулярным строением исходного селена¹³. Структурным элементом тригонального селена является полимерная винтообразная цепная молекула с межатомным расстоянием 2,32 Å и валентным углом 105,5°. Параллельная ориентация таких цепей с расстоянием 3,48 Å между осями составляет гексагональную решетку с параметрами $a=4,35$, $c=4,94$ Å¹⁴. Другая кристаллическая форма — α - и β -моноклинный селен — формируется из восьмичленных гофрированных молекул селена (α -модификация — из замкнутых колец, а β — из разомкнутых) с расстоянием между ближайшими атомами 2,3 Å¹⁵, расстоянием между кольцами 2,9 Å и параметрами решетки $a=9,1$; $b=9,1$; $c=11,6$ Å; $\varphi=90^\circ 16'$ для α -моноклинного селена¹⁶⁻¹⁸. Обе модификации представляют собой молекулярные кристаллы. Согласно данным работ^{19, 20}, для α - и β -кубических модификаций $a=2,97$ Å (для α -кубической решетки), и длина химических связей составляет 2,97 Å,

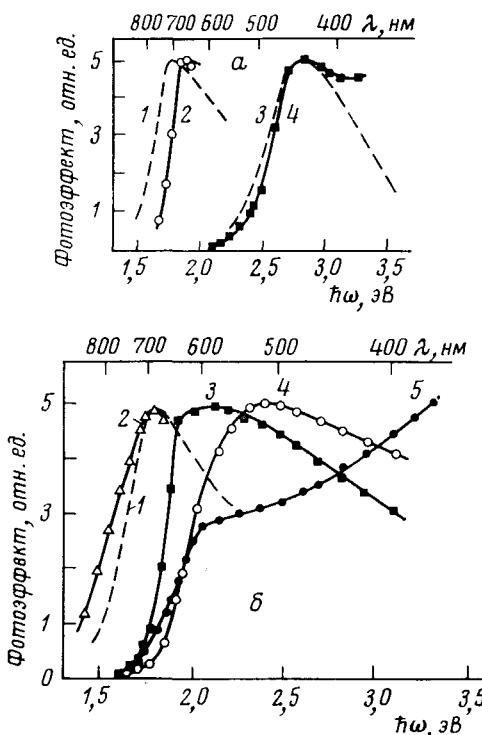
2. Фотоэлектрические явления

Исследование фотоэлектрических свойств кристаллического селена выполнено различными методами, с помощью которых изучена фотопроводимость в сильных электрических полях (электрофотографическая (ЭФ) чувствительность)²¹, фотопроводимость на сверхвысокой частоте 10^{10} Гц²², конденсаторная фото-эдс, световое изменение контактной разности потенциалов и др.²³⁻²⁶ Спектральные кривые фотоэффекта, полученные указанными выше методами, для моноклинного и тригонального селена приведены на рис. 1. Спектр ЭФ-чувствительности (рис. 1, б; кривые 2, 3) распространяется на всю видимую область спектра вплоть до 800 нм. Его длинноволновая граница близка к таковой для фотопроводимости поликристаллических слоев тригонального селена (рис. 1, б, кривая 1). Следует отметить, что при обсуждении ЭФ-чувствительности (рис. 1, б, кривая 3) речь идет о кристаллических слоях, в которых микрокристаллы тригонального селена размером в несколько микрометров диспергированы в органической матрице (использованы сополимеры на основе стирола²¹). Монокристаллы тригонального селена не обладают ЭФ-чувствительностью из-за низкого сопротивления, не обеспечивающего достаточного для исследования времени релаксации. При не очень значительной толщине межкристаллических прослоек (несколько нм)

в полях 10^4 — $2 \cdot 10^5$ $V \cdot cm^{-1}$ в гетерогенных слоях может быть получен сквозной ток.

Далее, спектры фото-ЭДС (рис. 1, б, кривая 4) и контактной разности потенциалов (рис. 1, б, кривая 5) сдвинуты в коротковолновую область, что соответствует закономерности, характерной и для органических фотопроводников²⁷. С другой стороны, ЭФ-чувствительность поликристаллического тригонального селена (рис. 1, б, кривая 2) имеет максимум при 700 нм, характерный для монокристаллов и совпадающий с максимумом фотопроводимости отдельных микрокристаллов, измеренной на

Рис. 1. Спектры фотоэффекта кристаллических структур селена и соответствующих им аморфных аналогов; а — тригональный селен (1) и его аморфный аналог (2); моноклинический селен (3) и его аморфный аналог (4); 1, 3 — фотопроводимость на постоянном токе²⁴; 2, 4 — фотопроводимость (электрофотографическая чувствительность)²³; б — тригональный селен: 1 — фотопроводимость на постоянном токе²⁴; 2, 3 — фотопроводимость (электрофотографическая чувствительность) поликристаллического образца¹ и микрокристаллов, диспергированных в органической матрице²³, соответственно; 4 — фото-ЭДС; 5 — контактная разность потенциалов



частоте 10^{10} Гц²². При этом красная граница фотопроводимости смешена по сравнению с красной границей других фотоэлектрических эффектов в длинноволновую часть спектра. Из сопоставления кривых ЭФ-чувствительности и фотопроводимости может быть сделан вывод о природе понижения ЭФ-чувствительности в длинноволновой части спектра, обусловленной спецификой структуры гетерофазной аморфно-кристаллической системы и распределения в ней электрического поля. Действительно, в силу малой длины дебаевского радиуса экранирования электрическое поле проникает в микрокристаллы селена на глубину порядка 0,1 мкм, и именно эти поверхностные области кристаллов дают вклад в ЭФ-чувствительность системы. Генерация пар в глубинных областях кристаллов не дает вклада в ЭФ-чувствительность, если приложенное электрическое поле в них не проникает. Диапазон энергий квантов, где наблюдается понижение ЭФ-чувствительности, как раз соответствует уменьшению коэффициента поглощения от 10^5 cm^{-1} (для 2,1 эВ) до 10^4 cm^{-1} (для 1,8 эВ). Нельзя исключить также экситонных эффектов нефотоактивного поглощения, однако рассматриваемые результаты не дают доказательств для такой интерпретации, хотя и не противоречат ей.

В отличие от тригонального селена, для моноклинной формы селена наблюдается смещение спектров фотоэлектрических эффектов (рис. 1а, кривые 3, 4) в глубину полосы поглощения (рис. 5а, кривая 7).

Кристаллическая структура селена, построенная из длинных винтообразных молекул (тригональный селен), в отличие от кристаллической структуры, построенной из замкнутых восьмиатомных молекул (моноклинный селен), в широкой области спектра, характеризуется квантовым выходом внутреннего фотоэффекта, близким к 100% (см. рис. 6а, кривая 1)²⁸. Это единственный известный пример молекулярного кристалла, обладающего в широкой области спектра предельно высоким квантовым выходом внутреннего фотоэффекта.

III. АМОРФНЫЕ И АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СЕЛЕНА (СЛУЧАИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ)

1. АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Главная особенность строения вещества, находящегося в аморфном состоянии, состоит в отсутствии дальнего порядка в расположении атомов или молекул. Порядок (дальний и ближний) понимают как корреляцию во взаимном расположении атомов или молекул в твердом теле, причем корреляцию на расстоянии в пределах среднего межатомного называют ближним порядком, а корреляцию при неограниченном увеличении расстояния между атомами — дальним порядком. Аморфные и аморфно-кристаллические структуры селена могут быть получены как из газообразного (термическим испарением в вакууме), так и из жидкого (закалкой) состояний^{6, 29}.

a) Молекулярный состав расплава

Как уже отмечалось, характерным свойством селена является то, что кристаллические решетки всех известных его модификаций построены из различных структурных единиц. Поэтому в процессе кристаллизации (как из газообразного, так и из жидкого и аморфного состояний) для получения той или иной кристаллической модификации селена должны существовать в виде равновесной формы соответствующие структурные единицы⁷. Однако выяснение условий образования таких структурных единиц, их устойчивости и возможности взаимных превращений встречает значительные трудности. Основная из них состоит в том, что в образце селена практически при любой температуре ниже точки плавления (220° С) находятся молекулы различной структуры и величины. По данным многих авторов, жидкая фаза селена состоит из замкнутых кольцевых и цепочечных молекул различного размера, а пары селена вплоть до 1000° С представляют собой смесь молекул из восьми, шести, четырех, двух атомов и отдельных атомов. Жидкий селен сохраняет все признаки молекулярной жидкости вплоть до 200° С²⁹⁻³², причем, по данным работы³³, жидкость ассоциирована.

Относительно формы и процентного содержания молекул в жидком селене сведения весьма разноречивы. Авторы работы³⁴ считают, что жидкий селен состоит из молекулярных винтообразных цепей, причем в работах^{35, 36} предполагается возможность сохранения параллельной ориентации цепей вплоть до 300° С. Рентгенографические исследования^{32, 35} показали, что в жидком селене содержатся кольцевые молекулы селена из шести и восьми атомов. В более поздних работах^{37, 38} разработана теория равновесия кольцевых восьмиатомных молекул и полимерных

цепей в жидким селене. Образование длинных полимерных цепей начинается при критической температуре 83°C , которая значительно ниже температуры плавления селена, и ускоряется с повышением температуры. В работах ^{38, 39} отмечается, что цепи при температуре плавления состоят более чем из 10^2 — 10^4 атомов селена. В работе ⁴⁰ найдено, что при 220°C цепь средней длины в чистом селене состоит из приблизительно $2 \cdot 10^5$ атомов. Наличие высокополимерного состояния жидкого селена показано в работе ⁴¹, в которой вязкостными измерениями установлено существование полимерных цепей, включающих до 500 атомов, при температуре расплава до 220°C .

Сведения о температурной зависимости состава расплава весьма противоречивы. Измерение магнитной восприимчивости указывает на то, что в области 230 — 650°C диссоциация молекул незначительна ^{35, 36, 42}. Напротив, в работах ^{33, 43} найдено существенное структурное изменение жидкого селена в области 300 — 320°C , природа которого неизвестна. Таким образом, в жидким селене присутствуют практически все структурные единицы его кристаллических форм, а по данным работ ^{32, 35}, даже малые области нормальной гексагональной решетки. В образце селена, изготовленного из жидкого или газообразного состояния, должны возникать равновесные структурные единицы разных кристаллических модификаций с последующей возможностью кристаллизации или образования аморфного состояния ⁷.

Несмотря на кажущуюся простоту метода термического испарения в вакууме, практика нанесения тонких пленок аморфного селена показывает плохую повторяемость результатов, и до сих пор окончательно не установлена взаимосвязь между условиями осаждения пленок, их структурой и физическими свойствами. В литературе большое внимание уделено металлическим пленкам ^{44, 45}. Однако нанесение пленок из материала типа селена коренным образом отличается от нанесения металлических пленок, поскольку в первом случае имеются, как правило, атомарные, а во втором — молекулярные пучки испаряемого вещества ⁴⁵. Известно, что структура пленки, полученной в результате конденсации паров при термическом испарении в вакууме, зависит от физико-химических свойств испаряемого вещества и условий испарения: степени разрежения, скорости осаждения, температуры подложки, структуры подложки и др. ⁴⁴. Не последнюю роль в формировании тонких пленок играет молекулярный состав пара испаряемого вещества ⁴⁶.

6) Влияние молекулярного состава пара на структуру пленок

Молекулярное строение парообразного селена зависит от его температуры. При температуре выше 1500°C молекулы селена диссоциируют на атомы, при этом энергия химической связи селен — селен, определенная из спектроскопических данных и по теплоте диссоциации двухатомных молекул, равна $2,9 \pm 0,2$ эВ ⁶. При понижении температуры до 1000°C паровая фаза включает все молекулы от одно- до восьмиатомных в соотношении, зависящем от температуры. По-видимому, в паровой фазе при не очень высокой температуре могут присутствовать молекулярные комплексы и квазикристаллические образования. Испарение селена в виде молекулярных комплексов, сохраняющихся в паровой фазе до 680°C , делает возможным перенос молекулярных и надмолекулярных форм, характерных для исходного селена, в конденсированный слой ^{43, 47}. Критический анализ работ, посвященных исследованию зависимости давления и состава селенового пара от температуры, привел Несмиянова ⁴⁸ к заключению о недостаточности сведений о составе пара селена в обла-

сти температур, близких к температуре плавления. Автор⁴⁸ обращает внимание на две работы^{49, 50}, данные которых являются вполне надежными. В первой из них показано, что испарение селена происходит в виде равновесной смеси двух- и шестиатомных молекул, причем доля двухатомных молекул с повышением температуры увеличивается от 12% (при 185°C) до 25% при температуре кипения селена (684°C). По данным второй работы⁵⁰, при 550—900°C в составе пара селена, кроме двух- и шестиатомных, имеются также четырех- и восьмиатомные молекулы, и процентное содержание разных молекул меняется с изменением температуры. Методом определения плотности пара показано, что при температуре ниже 500°C появляются в небольшом количестве восьмиатомные молекулы, а при температурах ~1000°C образуется некоторое количество атомарного селена^{51, 52}. При электронографических исследованиях⁵³ установлено, что при температурах ~450°C парообразный селен состоит в основном из кольцевых шестиатомных молекул с конфигурацией типа «кресла», причем кроме этих молекул в парах содержится небольшое количество двухатомных молекул.

Таким образом, при температурах испарения 300—500°C, обычно применяемых при нанесении тонких аморфных пленок селена, пары селена состоят главным образом из шестиатомных молекул с небольшим количеством двухатомных молекул. В работе⁴⁶ найдено сильное влияние температуры паров селена в области 200—900°C на структурные, электрические и фотоэлектрические свойства аморфных слоев селена. Это влияние связывается как с ролью тепловых скоростей молекул, так и со степенью диссоциации молекул. К сожалению, в проведенных экспериментах оказалось невозможным разделить эти два фактора.

в) Влияние на структуру пленок давления остаточных газов

Другим важным параметром, влияющим на структуру аморфных пленок селена, является давление остаточных газов в камере⁵⁴. Так, при давлении воздуха выше $>6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. получаются сажевидные рыхлые слои с малой средней плотностью вещества, имеющие ворсистую иглообразную структуру поверхности. Аналогичное влияние на макроструктуру слоя при давлениях $>6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. оказывают, кроме воздуха, другие газы, такие, как кислород и аргон. При давлениях $<2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., когда длина свободного пробега испаренных молекул становится соизмеримой с расстоянием между испарителем и подложкой, молекулы остаточного газа уже мало влияют на процесс конденсации селена, и при напылении получаются плотные слои с гладкой зеркальной поверхностью. Однако свойства слоев, полученных при этих давлениях, сильно зависят от природы газа, в атмосфере которого испарялся селен.

Авторы работы⁵⁴ высказывают предположение, что при малых давлениях молекулы и атомы остаточного газа внедряются в конденсированные пленки и тем самым либо влияют на микроструктуру слоев, либо являются электрически активными примесями, влияющими на электрические и фотоэлектрические свойства слоев. К сожалению, насколько нам известно, изучение влияния давления остаточных газов в камере на микроструктуру аморфных селеновых слоев не проводилось. Электронно-микроскопические исследования⁵⁵ не обнаружили какого-либо различия в структуре пленок при изменении давления остаточных газов от 10^{-3} до 10^{-6} мм рт. ст. Кроме того, следует отметить, что если в камере присутствуют газы с большим химическим сродством к селену, то при высокой температуре подложки и высоком давлении могут образовы-

ваться химические соединения. Поэтому для получения плотных и чистых пленок аморфного селена требуется, как правило, вакуум 10^{-5} мм рт. ст. или более глубокий.

г) Влияние скорости осаждения на структуру пленок

Общеприменяемые скорости конденсации пленок аморфного селена сравнительно высоки и обычно превышают 1 мкм/мин (т. е. около 100 атомных слоев в секунду). Такие большие скорости конденсации пленок приводят к выделению большого количества скрытой теплоты охлаждения, что в свою очередь из-за низкой теплопроводности аморфного селена ($\sim 3 \cdot 10^4$ кал/см·сек·град) способствует большой подвижности молекул на поверхности конденсата и облегчает тем самым возможность структурной перестройки пленки⁴⁶. Однако экспериментами⁴⁶ установлено отсутствие влияния скорости конденсации паров селена в пределах 0,5—2,5 мкм/мин на электрические и фотоэлектрические свойства слоев аморфного селена. По-видимому, это свидетельствует об отсутствии при таких значительных скоростях влияния скорости осаждения селена на структуру.

д) Влияние на структуру температуры подложки

Самое существенное влияние на структуру селеновых слоев оказывает температура подложки во время напыления^{8, 15, 56—62} и режим последующей термической обработки слоев^{8, 37, 38, 63—65}. В работе⁵⁷ методами электронной микроскопии, рентгенографии и электронографии исследовано влияние температуры подложки в интервале 0—100°С на структуру слоев селена. Характерной особенностью образцов, изготовленных при температурах подложки 0—10°С, является бледно-серый цвет их поверхности, который постепенно с повышением температуры подложки до 35—40° переходит в красный. Поверхность слоев при низких температурах довольно бугристая. При более высоких температурах подложки образцы имеют темно-красный цвет с зеркальной поверхностью. Проведенные рентгенографические и электронографические исследования⁵⁷, а также оптические исследования в поляризованном свете^{8, 15, 57} указывают, что структура слоев непосредственно после их изготовления аморфная. Количество кристаллической фазы в образцах с температурой подложки 90—100° составляет всего 7—8%.

2. Аморфные формы селена

Авторы работы⁵⁷ отмечают, что аморфная структура слоев, полученных при средних (20—30°С) и более высоких (50—60°С) температурах подложки, различна; на это непосредственно указывают различная интенсивность и угловая ширина дифракционных максимумов на электронограммах и рентгенограммах. Наличие различных аморфных структур в селене было установлено в работах^{29, 32, 58, 61, 63}. Проведенные электронографические исследования⁶³ структуры тонких пленок аморфного селена, полученных конденсацией на подложках из цапон-лака при 20°С, показали возможность образования двух форм аморфного селена, характеризуемых различными координационными числами и радиусами координационных сфер. Первая форма возникает при температуре подложки около 20°С, вторая — при 60—70°С. В промежутке между этими температурами можно осуществить постепенный переход из одной формы в другую без появления кристаллической фазы. При 30—40°С напыленные слои состоят из смеси примерно равных количеств обеих форм. Набитович с сотр.^{15, 16} определили параметры ближнего порядка в различ-

ных формах аморфного селена и расшифровали их молекулярную структуру. При конденсации на подложках, находящихся при 20°С, образуется первая форма аморфного селена, состоящая в основном из кольцевых восьмиатомных молекул; при температурах подложки 50—55°С образуется вторая форма аморфного селена, которая, в отличие от первой, состоит преимущественно из длинных цепочечных молекул селена. Процессы кристаллизации этих двух форм аморфного селена также различны¹⁵.

В более ранних работах^{29, 58} методом рентгенографии также было обнаружено наличие у аморфного селена двух различных форм, но по своей структуре отличных от аморфных форм, найденных в работах^{15, 63}. Так, в²⁹ установлено, что селен, напыленный на охлажденные до —180°С подложки, имеет аморфную пакетную структуру, состоящую из шестиатомных кольцевых молекул, что позднее подтверждено также в работе⁵⁶. К выводу о наличии пакетной структуры, состоящей из шестиатомных молекул, авторы работы²⁹ пришли из анализа полученных рентгенограмм и условий конденсации селена, в частности молекулярного состава пара и температуры подложки при напылении. Вторая форма аморфного селена, по данным⁵⁸, получается при напылении селена на подложки при 20° и состоит в основном из цепочечных молекул, аналогичных по своему строению молекулам тригонального селена. Кроме того, в селеновых образцах, приготовленных при комнатной температуре, часто образуются микрокристаллы тригонального селена^{29, 58}. Наличие цепочечных молекул в слоях было установлено при нейтронографическом и рентгенографическом исследованиях структуры аморфного селена⁶⁷.

В противоположность этому Рихтер и Херре²⁹ нашли, что при 20°С в селеновых слоях существует смешанная фаза, состоящая из цепочечных молекул, кольцевых шестиатомных молекул и элементов нормальной гексагональной решетки селена. В работе⁶⁸ при помощи рентгеноструктурного анализа найдено, что в селеновом слое в зависимости от метода его получения преобладает одна из трех аморфных форм, причем все три аморфные формы имеют цепочечную структуру, характерную для тригонального селена, и отличаются друг от друга величиной межатомных расстояний в цепочке. В более ранней работе⁶⁹ данные рентгеноструктурного анализа аналогичных образцов аморфного селена истолкованы как доказательство преобладания в аморфном селене восьмиатомной кольцевой структуры, характерной для моноклинных модификаций селена.

3. Кристаллизация аморфного селена

Напыление селена при температурах подложки выше 60°С всегда сопровождается появлением в слоях кристаллической фазы^{8, 59, 70}, с повышением температуры подложки концентрация кристаллической фазы в аморфном селене увеличивается^{8, 59}, а при температурах 80—90°С у поверхности подложки образуется сплошной подслой тригонального селена^{8, 60, 62}. Следует отметить, что значительная спонтанная кристаллизация аморфного селена происходит и при комнатной температуре^{8, 59, 70, 71}. Кристаллизация слоев аморфного селена, синтезированных на подложках при температурах ниже 20°С, происходит наиболее интенсивно, и в течение нескольких месяцев они полностью закристаллизовываются.

Установлено, что процесс кристаллизации аморфного селена включает в себя две стадии: на первой стадии образуются зародыши, а на второй — происходит рост кристаллов. Оптимальное образование зароды-

шей в селене происходит при 130°C , а рост кристаллов — при 210°C . По мнению Кребса^{30, 41}, в начале кристаллизации в отдельных местах аморфного селена развиваются небольшие упорядоченные участки параллельно расположенных цепочек — мицеллы, которые затем по мере увеличения температуры растут за счет аморфного селена. С другой стороны, в селене очень часто образуются сферолиты^{30, 41} — особый тип округлых текстурированных поликристаллов, вырастающих из одного центра, которые являются наиболее распространенной формой кристаллов в полимерах. Температурная область сферолитной кристаллизации аморфного селена лежит в интервале 70 — 150°C .

Сильное влияние на скорость кристаллизации селена оказывают режим термической обработки, степень чистоты исходного материала и различные внешние условия. Повышение температуры приводит к резкому возрастанию скорости кристаллизации, причем время максимальной кристаллизации меняется от нескольких часов при 70°C до 2—3 минут при 217°C . Наличие таких примесей, как таллий, сурьма, индий, щелочные металлы, кислород, галогены, ускоряет превращение аморфного селена в тригональный.

Воздействие на селен света, электронов, положительных ионов, γ -лучей, электрического поля, различных органических и неорганических растворителей также способствует переходу аморфного селена в наиболее термодинамически устойчивое кристаллическое состояние⁶.

Слои селена, изготовленные в неконтролируемых или специальных условиях, могут содержать все известные аморфные и кристаллические фазы. Так, при изготовлении слоев методом сублимации^{72—76}, при котором селен возгоняется на подложку с другой поверхности, находящейся при 185°C , температура подложки повышается до 83°C , и при этой температуре слой выдерживают около 15 мин для стабилизации структуры. Образующаяся пленка содержит у поверхности подложки слой тригонального селена, стеклообразный селен и, по-видимому, его аморфные формы. Как показано в работах^{62, 77, 78}, при вакуумном испарении селена на подложку с температурой $\sim 85^{\circ}\text{C}$ у подложки образуются островки закристаллизованного селена⁷⁷, а при более высокой температуре — 98°C возникает сплошной подслой тригонального селена. Толщина кристаллического подслоя зависит от температуры подложки^{78, 81}: при 70°C его толщина $\sim 0,1 \text{ мкм}$, а при 90°C — $0,8 \text{ мкм}$. Если при температуре подложки 70 — 80°C кристаллический слой достаточно ровный, то при более высокой температуре наблюдается рост из него дендритов, достигающих при 90°C диаметра 1 мкм и углубляющихся в пленку на 1 — 2 мкм . При температуре 70 — 80°C между тригональным и аморфным слоями пленки формируется слой $0,1$ — $0,4 \text{ мкм}$ из смеси моноклинной и тригональной модификаций, который при комнатной температуре постепенно переходит в слой тригональной модификации⁸⁰. При 50 — 60°C сплошной кристаллический слой не образуется, а формируются отдельные кристаллические включения площадью до нескольких сот мкм^2 . Кристаллизация может быть замедлена введением подслоя трехслойного мышьяка толщиной $0,2$ — $0,5 \text{ мкм}$ ⁷⁹. По-видимому, к аналогичному результату приводит введение пленки цапон-лака^{82, 83}, стабилизирующей свойства слоев, полученных при 65°C .

Следуя Набитовичу⁷, резюмируем наши представления о структурах селена. Следует считать установленным, что структура селеновых пленок определяется исключительно технологическими условиями их изготовления. При изготовлении пленок методом вакуумной конденсации молекулярного пара на изотропные подложки их структура определяется температурой расплава, временем конденсации, температурой

подложки и условиями термической обработки после изготовления. Такие слои непосредственно после изготовления могут находиться в трех состояниях: кристаллическом, переохлажденном, аморфном. Конденсация селена на подложки с температурой 97—100° С независимо от температуры пара и скорости конденсации всегда приводит к кристаллизации слоев во время их изготовления. Слои селена, сконденсированные на подложки с температурой 60—100° С и быстро охлажденные до комнатной температуры, всегда находятся в переохлажденном метастабильном состоянии.

4. Фотоэлектрические явления в аморфных структурах селена

Аморфные структуры селена обладают светочувствительностью в области $\lambda < 600$ нм (рис. 2). Спектр светочувствительности имеет в видимой области два более или менее ярко выраженных максимума при 370 и 470 нм¹ (рис. 2б, кривые 1, 2). Светочувствительность повышается при уменьшении длины волны вплоть до 140 нм (рис. 2а). Наблюдаемое по-

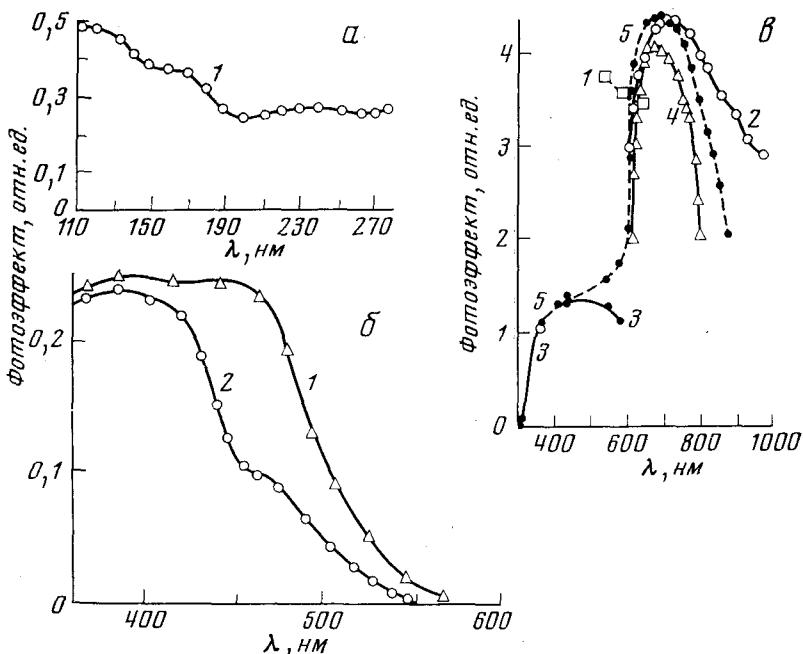


Рис. 2. Спектры фотоэффекта аморфной и аморфно-кристаллической структур селена; а, б — фотопроводимость на постоянном токе (электрофотографическая чувствительность) аморфного селена⁹¹; в — фотопроводимость на частоте 10¹⁰ Гц²²; 1 — аморфный селен (вторая аморфная форма); 2 — аморфный селен с 30% тригонального селена, постоянное освещение; 3—5 — модулированное освещение, аморфный селен с различным содержанием кристаллической фазы (3 — 1—2%, 4 — >10%, 5 — 30%). Кривые при постоянном (2) и модулированном (5) освещении приведены к одному значению в максимуме, шкала фотоэффекта дана в логарифмическом масштабе

вышение светочувствительности обусловлено эффектом размножения фотоносителей при величине фотонов, превышающих ширину запрещенной зоны селена, в условиях отсутствия концентрационной рекомбинации. Понижение температуры подложки в процессе напыления до

—150° С приводит к снижению светочувствительности в области спектра, длиннее 400 нм (рис. 2б, кривая 2). Напротив, последующая термическая обработка слоев аморфного селена, приводящая к возникновению кристаллической фазы, увеличивает светочувствительность в длинноволновой части спектра (рис. 2в). Термическая обработка слоев при 60° С на воздухе в течение 24 часов расширяет область светочувствительности до 880 нм.

Исследование спектров чувствительности аморфной и кристаллической фаз гетерофазных слоев селена выполнено также с использованием техники измерения фотопроводимости на сверхвысокой частоте²² при постоянном⁸⁵ и модулированном (с частотой 200 Гц) освещении⁸⁶. Подобные исследования позволяют выявить связь объемных фотопроводниковых свойств с молекулярной и надмолекулярной структурами в условиях, снижающих влияние контактов и позволяющих изучать фотопроводимость при малых величинах «сдвигов» носителей. Основные характеристики фотопроводимости, а именно величина, спектральное распределение и температурный ход зависят от количества кристаллической фазы в аморфном селене. Так, при 1—2% кристаллической фазы фотопроводимость (знак световых носителей положительный) наблюдается в области 300—600 нм (рис. 2в, кривая 3). Границы фотопроводимости слоев на частоте 10¹⁰ Гц $\Delta\sigma_{\sim}$ и на постоянном токе $\Delta\sigma_{\sim}$ различны. На постоянном токе $\lambda_{\sim} \sim 500$ нм^{25, 87} и находится в глубине полосы оптического поглощения (край поглощения ~ 600 нм). Граница $\Delta\sigma_{\sim}$, как видно из рис. 2, в (кривая 5), находится при длине волны $\lambda_{\sim} \sim 750$ нм, т. е. за краем поглощения. Увеличение содержания кристаллической фазы до 10—30% приводит к значительному (в тысячи раз) возрастанию $\Delta\sigma_{\sim}$ в красной и появлению фотопроводимости в более длинноволновой области спектра (до 1100 нм) с максимумом при 690 нм (модулированное освещение, кривая 5) или 710 нм (постоянное освещение, кривая 2). Более высокая светочувствительность в области спектра длиннее 700 нм на постоянном освещении свидетельствует о возрастании вклада в $\Delta\sigma_{\sim}$ составляющих фототока с медленной кинетикой. Максимум $\Delta\sigma_{\sim}$ совпадает с максимумом $\Delta\sigma_{\sim}$ монокристаллов тригонального селена⁸⁸ и значительно сдвинут в длинноволновую область по сравнению с максимумом $\Delta\sigma_{\sim}$ поликристаллических слоев (630 нм)²⁵.

При снижении температуры $\Delta\sigma_{\sim}$, в отличие от $\Delta\sigma_{\sim}$ слоев с малым содержанием кристаллической фазы, убывает. Температурная зависимость $\Delta\sigma_{\sim}$ описывается уравнением $\Delta\sigma_{\sim} = \Delta\sigma^0 \exp(-\Delta E/kT)$, где величина термической энергии активации $\Delta E = 0,03$ эВ не зависит от того, в объеме ($\lambda = 600$ нм) или на поверхности ($\lambda = 436$ нм) слоя создаются фотоносители. Энергия активации, по-видимому, необходима для преодоления фотоносителями межмолекулярных, но не межкристаллических энергетических барьеров. В самом деле, величина сдвига носителей на частоте 10¹⁰ Гц в поле напряженностью 10² В·см⁻¹ не превышает 50 Å (подвижность носителей в аморфном селене заведомо менее 50 см²/В·сек⁸⁹), что много меньше размеров микрокристаллов, обычно равных нескольким тысячам ангстрем.

Ряд рассмотренных выше закономерностей находит интерпретацию в экситонной модели фотогенерации в селене, к чему мы вернемся дальше. Здесь заметим только, что обнаруженные на сверхвысокой частоте зависимости вида «структура—свойство» позволили подойти к решению обратной задачи — использовать сверхвысокочастотную фотопроводимость как метод изучения степени гетерогенности стеклообразного селена⁹⁰.

IV. АМОРФНЫЕ АНАЛОГИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕЛЕНА

1. Структура

Можно полагать, что если у молекулярного твердого тела существует несколько кристаллических модификаций, отличающихся друг от друга ближним порядком, то для него возможно существование и нескольких аморфных структур с различным ближним порядком и, следовательно, с различным энергетическим спектром. В отношении поиска различных аморфных структур у одного вещества (и даже одного химического элемента) селен представляет собой исключительно благодатный материал, поскольку у него существует несколько кристаллических модификаций, отличающихся молекулярным строением и соответственно ближним порядком.

В слоях селена, изготовленных с заданной температурой молекулярного пара, скоростью конденсации, температурой подложки и условиями гомогенизации структуры, может быть сформировано аморфное состояние, обладающее двумя различными аморфными структурами (аморфные формы селена) или представляющее собой смесь этих двух аморфных структур⁷. В отличие от переохлажденного состояния, существующий ближний порядок в аморфном состоянии селена создается как установленными расстояниями между атомами, так и наличием определенных конфигураций их взаимного расположения, что приводит к дифракционной картине, состоящей из нескольких четких максимумов.

Первая аморфная форма селена образуется в результате испарения при температуре расплава 220—270°С, конденсации пара на подложку с температурой 18—40°С и последующей термической обработки слоев при комнатной температуре в вакууме в течение 30 часов. Такая структура характеризуется вполне определенной дифракционной картиной. Структурными единицами этой формы являются деформированные структурные единицы кристаллических решеток моноклинных α - и β -модификаций, т. е. восьмиатомные кольцевые молекулы. Последние в процессе формирования структуры полимеризуются в скопления, определяющие рельеф поверхности образцов типа «булыжная мостовая».

Вторая аморфная форма селена образуется в результате испарения при температуре расплава выше 350°С, конденсации пара на подложку с температурой 50—80°С и последующей термической обработки слоев в вакууме при 50°С на протяжении 20—30 минут. Такая структура также характеризуется вполне определенной дифракционной картиной. Структурными единицами второй аморфной формы являются деформированные структурные единицы кристаллической решетки тригонального селена, т. е. короткие цепные молекулы. В процессе формирования структуры преобладает полимеризация коротких цепных молекул в длинные полимерные цепные молекулы, произвольно переплетенные и замкнутые между собой.

Промежуточное аморфное состояние селена образуется при средних скоростях испарения на подложку с температурой 40—60°С при последующем медленном охлаждении слоя до комнатной температуры. Дифракционная картина такой структуры зависит от процентного содержания единиц первой и второй аморфных форм. На основе полученных с помощью метода электронной дифракции данных о радиусах координационных сфер и координационных числах и учитывая обогащенность промежуточного состояния атомарным селеном, Набитович⁷ пришел к выводу, что промежуточное аморфное состояние включает в себя не только кольцевые и цепные молекулы различных размеров, но и значи-

количество атомов селена, которые склонны связываться между концами других молекул по тетраэдрическому мотиву. Первая аморфные формы содержат $\sim 10\%$ таких атомов. Они связьевые или цепные деформированные молекулы селена, по их. Поэтому в аморфных структурах отсутствует свойствен- лическим решеткам селена параллельное расположение единиц относительно друг друга.

Фотоэлектрические явления в аморфных аналогах кристаллических структур селена

ические свойства аморфных аналогов кристаллических селена были впервые исследованы в работе²³, авторы которой пытались выяснить влияние ближнего порядка на фотоэлектрические свойства различных аморфных структур и сопоставить их со структурами кристаллических структур. Исследования были проведены на фольге селена с двумя типами молекулярной структуры, полученной термического испарения в вакууме селена марки А при контролируемой температуре расплава и пары скорости напыления ($\leq 30 \text{ \AA сек}^{-1}$), давлении остаточных газов 6 мм рт. ст. и температуре подложки (слои с первым типом, состоящие преимущественно из кольцевых молекул, — при 20°C , а слои со вторым типом структуры, состоящие из цепочечных молекул, — при 55°C с последующей термической обработкой в вакууме). Особое внимание было обращено на существием кристаллической фазы в слоях. Характер поверхности пленки и подслоя со стороны подложки изучали с помощью реплик в электронном микроскопе ЭМ-5 (увеличение $10 \times$ рис. 3 приведены микрофотографии слоев аморфного селена, полученные этим методом (∂, e), а также с использованием сканирующего микроскопа (a, b, ∂, e). На микрофотографиях по видна поверхность слоев, их поперечный разрез и подложки. Как видно из рис. 3, поверхность слоя и подложки в случае аморфных селеновых пленок гладкая, без микровключений кристаллического селена, а электронно-микроскопические для аморфных структур (рис. 3 ∂, e) и имеющиеся из микрофотограмм в координатах «пропускание r » (рис. 3 k, l), два-три диффузных пиковых отражений отражения от микровключений кристаллического селена, которые отчетливо видны на микрофотографии. Появление кристаллической фазы сопровождается появлением рефлексов на электронно-

микроскопе, что применявшимися методами исследования структуры селена можно контролировать наличие в аморфных слоях селена микровключений размером до нескольких десятков нанометров. Электронографическое исследования слоев на отражение от них, наиболее «неразрушающий» метод исследования, и именно благодаря его надежности он предпочтительнее простой метод исследования аморфных структур селена. Варьированием толщины слоев и исследованием их с обеих сторон поверхности, но и со стороны подложки (один слой с подложкой) в сочетании с электронно-микроскопическими исследованиями слоев со стороны поверхности, подложки и слоя (с использованием угольных реплик с оттенением)

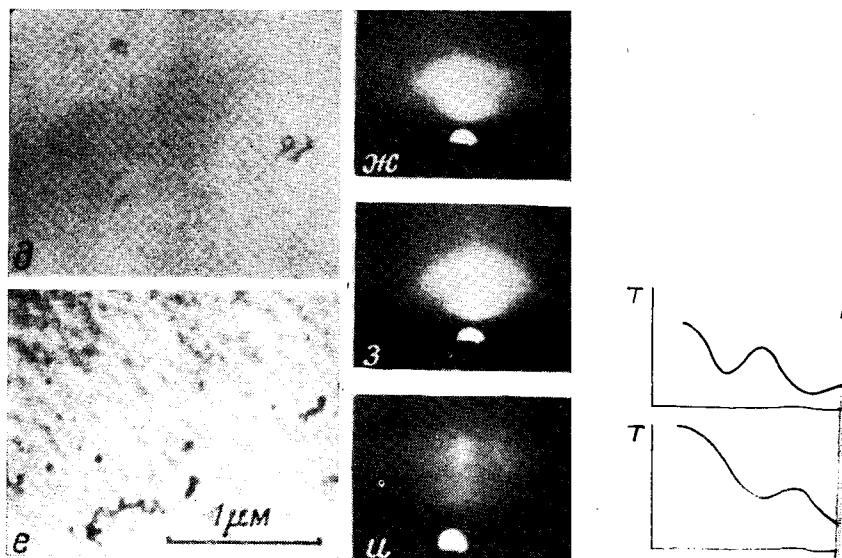
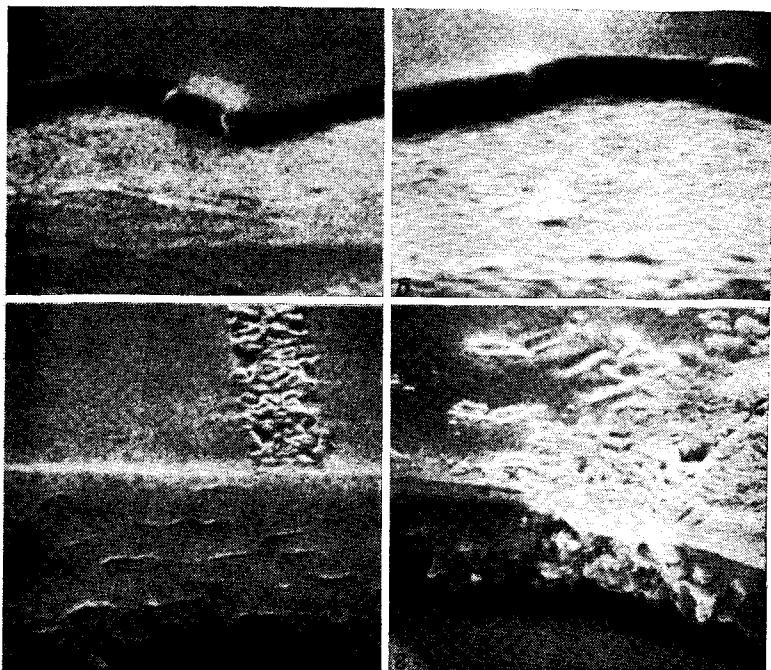


Рис. 3. Электронограммы и микрофотографии аморфных структур селена^{21, 104}: *а, б* — аморфный аналог моноклинного селена (со стороны поверхности и со стороны подложки соответственно), увеличение 20 000 раз; *б, е* — аморфный аналог тригонального селена; *в, г* — для сравнения — аморфный селен с кристаллической фазой; *ж, з, и* — электронограммы для *а, б, в* соответственно; *к, л* — микрофотограммы электронограмм аморфных аналогов моноклинного (*ж*) и тригонального (*з*) селена

получены надежные данные по аморфным формам селена^{23, 104}, соответствующие данным ведущих исследователей аморфных структур селена (Набитович, Рихтер, Херре и др.)^{7, 29, 68}.

Исследования спектрального распределения фотопроводимости в сильных электрических полях (электрофотографической чувствительности), фотопроводимости на сверхвысокой частоте (10^{10} Гц), конденсаторной фото-эдс и светового изменения контактной разности потенциалов, выполненные на одних и тех же образцах в области спектра 360—800 нм, выявили существенное различие в фотоэлектрических свойствах

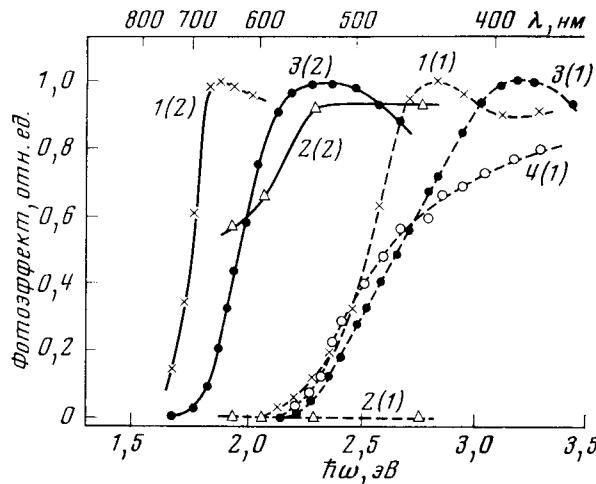


Рис. 4. Изоэнергетические спектры фотоэффекта аморфных аналогов кристаллических структур селена²³: 1 — фотопроводимость на постоянном токе (электрофотографическая чувствительность), 2 — фотопроводимость на частоте 10^{10} Гц, 3 — фото-эдс, 4 — контактная разность потенциалов; везде (1) — аморфный аналог моноклинного селена, (2) — тригонального

двух аморфных структур селена (рис. 4). Во-первых, спектры фотоэффекта аморфного селена одной из аморфных структур (рис. 4, кривые 1(2), 2(2), 3(2)) значительно смещены в длинноволновую область относительно спектров селена другой аморфной структуры (рис. 4, кривые 1(1), 2(1), 3(1), 4(1)). Во-вторых, аморфные структуры селена различаются по типу проводимости: селен одной аморфной структуры обладает преимущественно дырочным, а второй структуры — преимущественно электронным типом фотопроводимости. В-третьих, одна из аморфных структур обладает значительной фотопроводимостью на частоте 10^{10} Гц (рис. 4, кривая 2(2)).

Сравнением фотосвойств аморфных и кристаллических структур показано^{23, 92, 104}, что две исследованные аморфные структуры селена с различным ближним порядком являются аморфными аналогами известных кристаллических структур селена: моноклинной и тригональной. Переход кристалл — аморфный аналог подчиняется теоретически найденным закономерностям сдвига края поглощения в длинноволновую область спектра (рис. 4).

Описанные выше исследования подтвердили определяющее влияние на свойства вещества ближнего порядка и возможности управления им в неупорядоченных веществах за счет изменения молекулярной структуры: сохранение молекулярной структуры в молекулярных (полимерных) твердых телах при переходе кристалл — стекло способствует в этом случае «запоминанию» в стекле ближнего порядка и свойств кристалла с естественным «забыванием» дальнего порядка.

В заключение остановимся на вопросе, в какой степени фотоэлектрические свойства аморфного селена обусловлены кристаллической фазой, если бы она оказалась не выявленной в процессе исследований.

К настоящему времени удалось провести достаточно полный комплексный контроль фазового и молекулярного составов селена с привлечением как электронно-микроскопических и электронно-дифракционных методов, так и с привлечением методов фотоэлектрической спектроскопии твердого тела. Как рассмотрено выше, выявлены следующие различные по свойствам некристаллические структуры селена: аморфный (стеклообразный) селен, аморфно-кристаллический селен (аморфный селен с кристаллической фазой), аморфно-кристаллический селен с поверхностью раздела фаз (слой с кристаллическим подслоем), аморфные аналоги кристаллических структур селена — моноклинной и тригональной. Роль кристаллической фазы в аморфных и аморфно-кристаллических структурах селена проанализирована выше. Что касается аморфных форм селена со структурными единицами кристаллического селена (моноклинного и тригонального), существование которых было доказано Рихтером, Набитовичем и др., то оно в настоящее время не вызывает сомнений. Исследованиями последних лет доказано²³, что аморфные формы селена представляют собой аналоги соответствующих кристаллических структур, так что переход кристалл — стекло в соответствующих парах подчиняется теоретически найденным закономерностям по комплексу оптических и фотоэлектрических свойств.

Свойства аморфных аналогов по этой причине отличаются от свойств аморфного селена с кристаллической фазой и кристаллическим подслоем: спектрами величиной фотопроводимости на частоте 10^{10} Гц, спектрами светового изменения контактной разности потенциалов и конденсаторной фото-эдс, спектрами светочувствительности в ЭФ-режиме, спектрами фотолюминесценции (у тригонального селена — многолинейчатый спектр²⁴, у аморфного аналога — широкая полоса), характером температурной зависимости края оптического поглощения³, характером спектров термостимулированной проводимости⁹³.

V. ПРИРОДА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОЭФФЕКТА

Изучение проблемы нефотоактивного поглощения в молекулярных (полимерных) фотопроводниках привело к обнаружению явления так называемой структурной сенсибилизации фотоэффекта⁹¹. Явление состоит в зависимости спектра и величины квантового выхода внутреннего фотоэффекта молекулярных фотопроводников от их молекулярной и надмолекулярной структур. Природа этого явления связана с фотогенерацией носителей заряда в молекулярных фотопроводниках в широкой области спектра (в отличие от фотогенерации в классических полупроводниках типа германия и кремния) через состояние связанной электронно-дырочной пары (экситона); характер молекулярной и надмолекулярной структуры определяет вероятность генерации свободных носителей заряда из связанного состояния²⁸.

Рассмотрим более подробно природу фотогенерации свободных носителей заряда для аморфных аналогов кристаллических структур селена. Теория экситонов в неупорядоченных полупроводниках в последние годы получила развитие в работах Бонч-Бруевича⁹⁴. Известно, по крайней мере, три причины, в результате которых наличие экситонов в неупорядоченных полупроводниках не будет сопровождаться появлением острых линий поглощения. Следует прежде всего указать на наличие внутренних флуктуационных электрических полей, уширяющих экситонные линии; далее, на существование сильного рассеяния электронов, вследствие чего не сохраняется квазимпульс; и, наконец, на

неаддитивность коэффициентов поглощения, приводящую при наличии другого (кроме экситонного) спектрально зависимого механизма сильного поглощения к стягиванию экситонной структуры в спектре поглощения. Однако очевидно, что кулоновское поле действует между электроном и дыркой так же, как и в кристаллах, и должно приводить к появлению связанных состояний. Кроме того, диэлектрическая проницаемость многих неупорядоченных структур невысока, что при не слишком малой эффективной массе носителей должно приводить к большой величине энергии связи.

Предположение о существовании экситонов делалось ранее рядом авторов (Хартке, Регенсбургер, Симсем, Фентон, Штуке, Дэвис, Бон) для объяснения отдельных свойств аморфного селена^{84, 95, 98, 100, 101}. В работе⁹², в отличие от предшествующих исследований по аморфному селену, с целью выявления экситонных эффектов выполнены на одних и тех же образцах параллельные исследования оптических свойств и квантового выхода внутреннего фотоэффекта как функции энергии кванта, температуры и приложенного электрического поля. Слои аморфного селена, представляющего собой аналоги моноклинного (I аморфная форма — I АФ) и тригонального (II АФ) селена, отличающиеся структурой молекул (восьмиатомное кольцо и линейная молекула, насчитывающая до нескольких сотен атомов), изготовлены методом молекулярного пучка в вакууме²³. Толщину слоев варьировали в интервале 0,1—10 мкм. Контроль отсутствия кристаллической фазы в слоях осуществлен методами электронной микроскопии и электронной дифракции, совокупность которых позволяла обнаруживать в аморфных слоях кристаллические микроявления размером до нескольких десятков ангстрем. Квантовый выход внутреннего фотоэффекта η измеряли в электрофотографическом режиме, фотопроводимость в низких полях при сверхмалых сдвигах носителей заряда (порядка ангстремов) — на частоте 10^{10} Гц при постоянном и модулированном освещении. Измерения диффузного отражения, прозрачности пленок в присутствии и в отсутствие электростатического поля напряженностью до $2 \cdot 10^5$ В·см⁻¹, кинетики фоторазрядки в ЭФ-режиме и люминесценции выполнены в области энергий квантов 1,5—3,3 эВ и температур 4,2—300 К на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-8 с использованием криостата, позволявшего производить весь комплекс измерений на одних и тех же образцах.

Температурный сдвиг края полосы поглощения для аморфных форм селена (рис. 5а — I АФ, рис. 5б, кривые 1, 2 — II АФ), в отличие от кристаллического селена (рис. 5б, кривые 3, 4), зависит от энергии кванта, снижаясь до нуля при возрастании энергии кванта³. Наложение электростатического поля до $2 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ сдвигает поглощение в область меньших значений энергий квантов (эффект Франца — Келдыша), при этом изменение прозрачности пленок не превышает 1%. Анализ температурного сдвига края поглощения проведен на основе теории локализованных экситонов Тоядзавы. Расчет вероятностей переходов при нефотоактивном поглощении, которые могут быть сопоставлены с теорией, выполнен по методике Хартке — Регенсбургера⁹⁵, пригодной для случая, когда в оптическом поглощении участвует несколько независимых механизмов поглощения. Экспериментально определенные вероятности переходов $\varepsilon_2'' \cdot (\hbar\omega)^2$, где ε_2'' — мнимая часть диэлектрической постоянной ε , соответствующая нефотоактивному процессу поглощения (кривые 4—6, обозначенные значками), достаточно хорошо согласуется, как видно из рис. 5а, с теоретическими (сплошные кривые 4—6). Расчет корректирован для краевой области нефотоактивного поглощения с квантовым выходом внутреннего фотоэффекта $\eta \sim 0$, и позволяет объяснить

температурную зависимость расположения края полосы поглощения и его урбаховский характер существованием локализованных экситонов.

При увеличении $\hbar\omega$ экситоны (типа Ванье—Мотта) диссоциируют в сильном поле с образованием свободных носителей заряда, и η является функцией энергии кванта, электрического поля и температуры. Спектры η (рис. 6а), их температурная (рис. 6в) и полевая (рис. 6г) зависимости существенно различны для двух аморфных форм селена. Для II АФ (рис. 6а, кривая 1), как и для тригонального селена (рис. 6а, кривая 2), значение η близко к единице и практически постоянно в области 1,7—3,1 эВ, т. е. вплоть до края поглощения, причем ге-

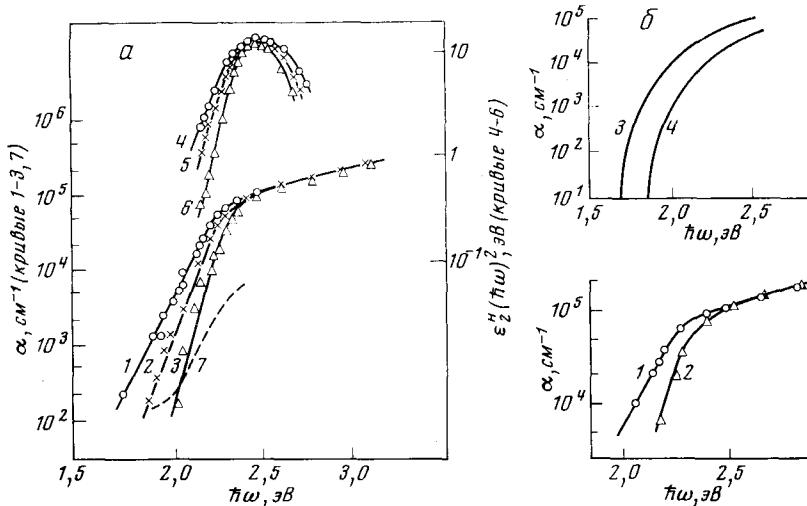


Рис. 5. Оптические свойства аморфных аналогов кристаллических структур селена¹⁰³: а — коэффициент поглощения α аморфного аналога моноклинного селена: 1 — 300; 2 — 200; 3 — 95 К; 4—6 — вероятности фотопроводящих переходов (4 — 300, 5 — 200, 6 — 95 К, поле $2 \cdot 10^5 B \cdot cm^{-1}$); 7 — коэффициент поглощения α моноклинного селена²⁴; б — коэффициент поглощения α аморфного аналога тригонального селена: 1 — 300, 2 — 95 К.

Для сравнения приведен α тригонального селена¹⁰⁹: 3 — 300, 4 — 93 К

нерация носителей идет парами. Напротив, для I АФ (рис. 6а, кривые 3—5) с уменьшением энергии кванта, температуры и поля η снижается, достигая нулевого уровня в полях $10^2 B \cdot cm^{-1}$ (рис. 6б, кривая 4), а его спектр смешен в глубину полосы поглощения («красная аномалия» по Моссу). При этом в поле $2 \cdot 10^5 B \cdot cm^{-1}$ для энергии кванта 2,8 и 2,26 эВ η не зависит от числа поглощенных квантов при изменении последнего в интервале на 8 порядков величины вплоть до $10^{20} cm^{-3}$ (рис. 6г), что свидетельствует об отсутствии концентрационной рекомбинации; генерация носителей идет парами.

Наблюдаемые для IАФ селена закономерности: генерация носителей парами, независимость η от плотности ионизации, возрастание η при увеличении энергии кванта и зависимость энергии активации η (рис. 6в) от энергии кванта (η снижается до нуля с возрастанием энергии кванта) свидетельствует в пользу экситонного механизма фотогенерации через состояние кулоновски связанный пары. Полученные в работе⁹² данные согласуются с теорией фотогенерации в селене, развитой в работах Пая^{97, 108}, Инга⁹⁷, Табака⁹⁸, Вартера^{98, 99}, Дэвиса¹⁰⁰, Вицакаса, Монтримаса¹⁰².

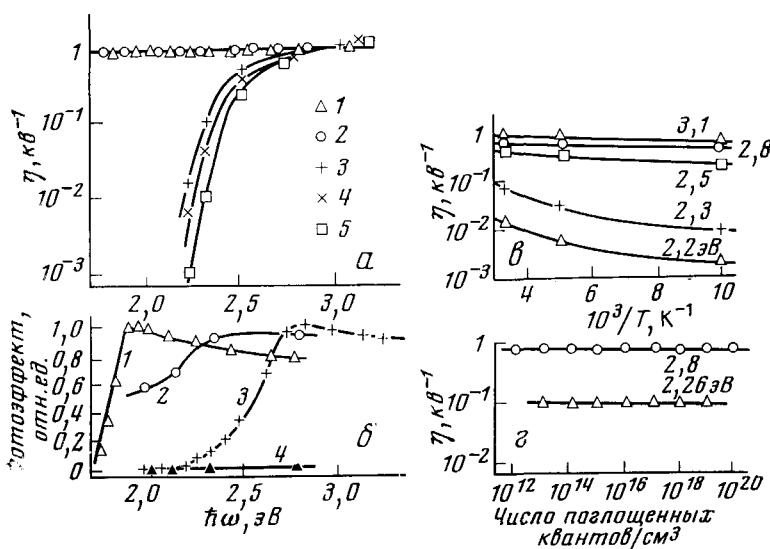


Рис. 6. Квантовый выход (а) внутреннего фотоэффекта (б) и его температурная (в) и концентрационная (г) зависимости⁹²; а — тригонального селен (1) и его аморфный аналог (2), поле $2 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, $T = 300 \text{ К}$; аморфный аналог моноклинного селена (3—5); 3 — 300, 4 — 200, 5 — 95 К, поле $2 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$; б — фотоэффект в максимально достижимом (1, 3) и низком (2, 4) полях для аморфного аналога тригонального (1, 2) и моноклинного (3, 4) селена; в, г — аморфный аналог моноклинного селена

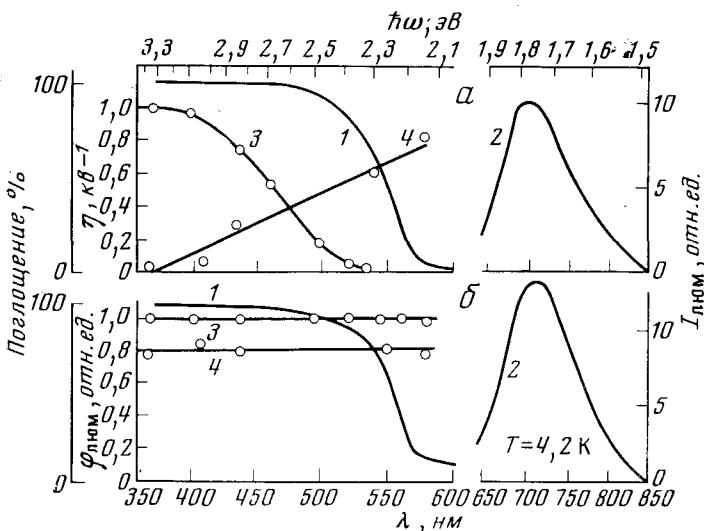


Рис. 7. Спектры фотопроцессов в аморфных аналогах кристаллических структур селена (а — моноклинной, б — тригональной)¹⁰³: 1 — поглощение, 2 — фотолюминесценция, 3 — квантовый выход внутреннего фотоэффекта η (экстраполяция от 30 К), 4 — квантовый выход фотолюминесценции Φ

Что касается аморфного аналога тригонального селена, то можно полагать, что для него генерация носителей также идет через экситонную стадию, однако экситоны эффективно распадаются при взаимодействии со случайным полем в соответствии с теорией Бонч-Бруевича. При этом снижение величины приложенного поля не должно существенно снижать и, как видно из рис. 6б (кривая 2), не снижает квантовый выход до нуля, в отличие от аналога моноклинного селена.

В обеих аморфных структурах при 4,2 К обнаружены полосы люминесценции, причем повышение температуры приводит к тушению люминесценции¹⁰³; ширина полос в обоих случаях равна 0,23 эВ. В то же время положение полос по отношению к ширине запрещенной зоны $E_{\text{опт}}$ и спектры квантового выхода люминесценции сильно различаются. Для ИАФ (рис. 7а) энергия кванта, соответствующая максимуму полосы люминесценции, равна 1,80 эВ, а $E_{\text{опт}} = 1,88$ эВ¹⁰⁴ (см. таблицу); кванто-

Оптическая и фотоэлектрическая ширина запрещенной зоны
E селена, построенного из молекул различной структуры

E, эВ	Восьмиматомное кольцо		Многоатомная цепь	
	кристалл	стекло	кристалл	стекло
$E_{\text{фот}}$	2,48	2,53	1,78	1,79
$E_{\text{опт}}$	2,0	1,88	1,78	1,81

вый выход люминесценции $\Phi_{\text{люм}}$ зависит от энергии кванта, снижаясь до нуля при ее увеличении, и, кроме того, изменяется антибатно со спектром η . Следует отметить три обстоятельства. Во-первых, при малых $\hbar\omega$ и низких полях $\eta \sim 0$, а $\Phi_{\text{люм}} = 0$, что указывает на обусловленность люминесценции аннигиляцией первично связанных пар, а не рекомбинацией свободных носителей. Во-вторых, увеличение $\hbar\omega$ приводит к $\eta \sim 1$, но тогда $\Phi_{\text{люм}} = 0$, т. е. свободные носители не дают вклада в люминесценцию. Наконец, антибатное изменение спектров η и Φ естественным образом следует из альтернативы — аннигиляция экситона с люминесценцией или его распад с образованием пары свободных носителей заряда.

Наблюдаемая люминесценция не может быть обусловлена примесями, не позволяющими объяснить комплекс рассмотренных выше свойств, а также причины выполнения правила Урбаха вплоть до коэффициентов поглощения, превышающих 10^4 см^{-1} ⁹⁶. Однако участие примесей или дефектов в люминесценции аморфного селена возможно, но только в предположении о наличии их взаимодействия с экситонами; таким образом, люминесценция может быть интерпретирована как экситонная. Уровень основного состояния экситона, определенный по спектру люминесценции⁹² ($E_{\text{экс}} = 1,80$ эВ), расположен ниже дна зоны проводимости на 0,08 эВ ($E_{\text{опт}} = 1,88$ эВ). Заметим, что определение $E_{\text{опт}}$ выполнено по критерию Штуке для α , соответствующего порогу подвижности ($\sim 10^3 \text{ см}^{-1}$), а $E_{\text{фот}}$ определена по критерию Мосса¹⁰⁴. Энергия фотона, соответствующего $E_{\text{экс}}$ по теории Тоядзавы и определенная с использованием спектра фотопроводимости, равна 2,44 эВ³, т. е. меньше $E_{\text{фот}} = 2,53$ эВ на 0,09 эВ. Можно полагать, что различие значений $E_{\text{экс}}$, определенных из поглощения и испускания, может быть связано с диссипацией энергии возбужденной парой.

Для аморфного селена с цепочечной структурой молекул величина энергии квантов в максимуме люминесценции (1,75 эВ) близка к

$E_{\text{опт}} = 1,78 \text{ эВ}$, а спектр $\Phi_{\text{люм}}$ коррелирует со спектром η , не зависящим от $\hbar\omega$. Указанные зависимости, а также предельно высокий квантовый выход η , равный единице, позволяют интерпретировать люминесценцию как рекомбинационную, типа наблюдавшейся ранее для аморфных халькогенидных полупроводников¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Для обеих аморфных структур вплоть до температуры 4,2 К, как видно из рис. 7, не наблюдается экситонных пиков поглощения.

* * *

Рассмотренные оптические и фотоэлектрические свойства аморфных структур селена свидетельствуют о существовании экситонных эффектов в неупорядоченных полимерных полупроводниках.

Как показывает сопоставление роли экситонных эффектов в фотогенерации носителей заряда в органических и неорганических полимерных фотопроводниках²⁸, для неорганических полимерных фотопроводников они проявляются слабее из-за большей экранировки кулоновского взаимодействия электронно-дырочной пары, возникающей при поглощении кванта света.

ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Физика твердого тела, 6, 2831 (1964).
- С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, Н. Б. Захарова, А. И. Мыльникова, в сб. Международн. конгресс по фотографической науке, «Наука», М., 1970, секция Е, стр. 240.
- Ю. А. Черкасов, Л. Г. Крейтор, Физика твердого тела, 16, 2407 (1974).
- Ю. А. Черкасов, в сб. Международн. конгресс по фотографической науке, Дрезден, 1974, том. 2, стр. 63.
- С. Г. Гренишин, Ю. А. Черкасов, Л. Г. Крейтор, М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, I Всесоюзн. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972, стр. 41.
- Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый, Селен и селениды, «Наука», М., 1964.
- И. Д. Набитович, Автореф. докт. дисс., ЛПИ, Львов, 1970.
- И. Д. Набитович, Я. И. Стеців, Я. В. Волошук, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 27 (1966).
- Полупроводники, ред. Н. Б. Хенней, ИЛ, М., 1962, стр. 371.
- K. E. Kirk, Encyclopedia of chemical technology, v. 2, N. Y., 1954, p. 145.
- E. Mooser, W. B. Pearson, J. Phys. Chem. Solids, 7, 65 (1958).
- Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. System-Nummer 10, Selen, 1942.
- A. von Hippel, J. Chem. Phys., 16, 372 (1948).
- Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. System-Nummer 10, Selen, 1952.
- А. И. Андреевский, И. Д. Набитович, Я. И. Стеців, в сб. Электрофотография и магнитография, «Минтис», Вильнюс, 1972, стр. 91.
- R. D. Burbank, Acta Cryst., 4, 140 (1951).
- R. D. Burbank, Там же, 5, 236 (1952).
- R. E. Marsh, L. Pauling, J. D. McCullough, Там же, 6, 71 (1953).
- Б. А. Котов, Н. М. Окунева, А. Р. Регель, А. Л. Шах-Будагов, Физика твердого тела, 9, 1227 (1967).
- A. Eisenberg, A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci., 96, 19 (1960).
- Н. Б. Захарова, Ю. А. Черкасов, в сб. Физические основы электрофотографии, «Минтис», Вильнюс, 1969, стр. 177.
- Ю. А. Черкасов, Л. Н. Ионов, Физика твердого тела, 9, 630 (1967).
- Н. Б. Захарова, Ю. А. Черкасов, Там же, 12, 7, 1977 (1970).
- Ю. Г. Асадов, М. Я. Бакиров, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 5, 459 (1969).
- M. A. Gilleo, J. Chem. Phys., 19, 1291 (1951).
- T. O. Tuomi, Phys. Status Solidi, 28, 329 (1968).
- A. М. Мешков, И. А. Акимов, ДАН СССР, 162, 306 (1965).
- Ю. А. Черкасов, Изв. ВУЗов, Физика, 1976, № 2, 86.
- H. Richter, F. Herre, Z. Naturforsch., 13-A, 874 (1958).
- H. Krebs, Y. Schultze-Gebhardt, Acta Cryst., 8, 412 (1955).
- А. Р. Регель, Строение и физические свойства вещества в жидким состоянии, Изд-во КГУ, Киев, 1954, стр. 117.
- H. Richter, F. Herre, Naturwissenschaft, 44, 31 (1957).

33. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева, Жидкие полупроводники, «Наука», М., 1967.

34. I. N. Stranski, R. Kraischew, H. Krastanow, Z. Kristallografie, 88, 325 (1934).

35. В. И. Блум, А. Р. Регель, Ж. техн. физики, 23, 964 (1953).

36. М. В. Резник, М. И. Корсунский, Изв. ВУЗов, Физика, 1960, № 3, 107.

37. А. И. Андреевский, И. Д. Набитович, П. И. Крипяевич, ДАН СССР, 124, 321 (1959).

38. А. И. Андреевский, И. Д. Набитович, Научные записки ЛПИ, вып. 58, 82 (1958).

39. H. Krebs, W. Morsch, Z. anorg. allgem. Chem., 263, 305 (1950).

40. R. C. Keezer, M. W. Bailey, Mater. Res. Bull., 2, 185 (1967).

41. H. Krebs, W. Morsch, Z. anorg. allgem. Chem., 263, 305 (1950).

42. G. Busch, O. Vogt, Phys. Acta, 30, 224 (1962).

43. L. Graham, R. Chang, J. Appl. Phys., 36, 2983 (1965).

44. R. C. Keezer, M. W. Bally, Mater. Res. Bull., 2, 185 (1967).

45. Л. Холленд, Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.

46. В. В. Артамонова, Н. М. Гальвидис, Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности, 7, 22 (1966).

47. M. B. Jajna, I. M. Toguri, I. E. Dutrizae, Canad. J. Phys., 46, 447 (1968).

48. А. Н. Несмиянов, Давление паров химических элементов, Изд-во АН СССР, М., 1961, стр. 281.

49. K. Niwa, I. Sibata, J. Fac. Sci., Hokkaido Imp. Univ., 3, 75, 1940.

50. В. В. Илларионов, Л. М. Лапина, ДАН СССР, 114, 1021 (1957).

51. Д. М. Юхтанов, Производство селена и теллура, Металлургиздат, М., 1955.

52. А. А. Кудрявцев, Химия и технология селена и теллура, «Высшая школа», М., 1961.

53. П. П. Бардайн, Н. В. Алексеев, Ж. структ. химии, 9, 520 (1968).

54. Л. Г. Винокуров, В. А. Ислямов, П. М. Подвигалкин, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 201 (1966).

55. H. Levinsten, J. Appl. Phys., 20, 306 (1949).

56. R. Brehler, Z. Phys., 212, 212 (1968).

57. И. Д. Набитович, Я. В. Волошук, Я. И. Стецив, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 95 (1966).

58. H. Grimminger, H. Grüninger, H. Richter, Naturwissenschaft, 42, 256 (1955).

59. P. Keck, J. Opt. Soc. Amer., 41, 53 (1951).

60. С. А. Таурайтене, А. С. Таурайтис, Вопросы радиоэлектроники, серия 12, вып. 25, 21 (1964).

61. H. Richter, Z. Naturforsch., 13A, 32 (1958).

62. В. П. Балтрушайтене, Э. А. Монтимас. Вопросы радиоэлектроники, сер. 12, вып. 25, 17 (1964).

63. А. И. Андреевский, И. Д. Набитович, Я. В. Волошук, Кристаллография, 5, 369 (1960).

64. С. А. Семилетов, Труды ин-та кристаллографии АН СССР, 11, 115 (1955).

65. С. А. Семилетов, Кристаллография, 4, 629 (1959).

66. А. И. Андреевский, И. Д. Набитович, Я. И. Стецив, Я. В. Волошук, Укр. физ. ж., 13, 1596 (1968).

67. E. H. Henninger, R. C. Buschert, J. Chem. Phys., 46, 586 (1967).

68. H. Richter, J. Non-Cryst. Solids, 8, 388 (1972).

69. R. Kaplow, T. A. Rowe, B. L. Averbach, Phys. Rev., 168, 1068 (1968).

70. Д. Н. Наследов, В. А. Дорин, И. М. Дикина, Ж. техн. физики, 25, 29 (1955).

71. И. Д. Набитович, Я. В. Волошук, Я. И. Стецив, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 11, 95 (1966).

72. В. Г. Бойцов, Б. А. Тазенков, Оптико-механич. пром-сть, 1965, № 5, 35.

73. Г. Н. Сандалов, Б. А. Тазенков, Ученые записки ЛГПИ им. А. И. Герцена, 384, вып. 1, 145 (1968).

74. Б. А. Тазенков, В. Г. Бойцов, Г. Н. Сандалов, И. Б. Шнейдман, Л. Н. Перенечев, В. В. Браницкий, П. В. Хайкин, в сб. Электрофотография и магнитография, «Минтис», Вильнюс, 1972, стр. 627.

75. Б. А. Тазенков, Г. Н. Сандалов, И. Б. Шнейдман, I Всесоюзн. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972, стр. 69.

76. Б. А. Тазенков, В. Г. Бойцов, Г. Н. Сандалов, И. Б. Шнейдман, Процессы и аппараты электрофотографии, «Машиностроение», Л., 1972.

77. Ю. К. Вицакас, Н. М. Гальвидис, А. Ю. Матулёнис, С. А. Таурайтене, в сб. Селен, теллур и их применение, Изд-во АН АзССР, Баку, 1965, стр. 143.

78. А. Ю. Матулёнис, Ю. К. Вицакас, Г. В. Юшка, Н. М. Гальвидис, Там же, стр. 149.

79. Э. А. Монтимас, Б. М. Петретис, в сб. Состояние и пути повышения качества электрофотографической копировально-множительной техники, «Минтис», Вильнюс, 1972, стр. 31.

80. E. Montrimas, B. Petretis, Phys. Status Solidi(a), 15, 361 (1973).

81. А. А. Шатас, Автoref. канд. дисс., ВГУ, Вильнюс, 1972.

82. *В. Г. Бойцов, Г. А. Суконкин, Б. А. Тазенков*, ХХIV Герценовские чтения, Изд-во ЛГПИ им. Герцена, Л., 1971, стр. 89.
83. *В. Г. Бойцов, Г. А. Суконкин, Б. А. Тазенков*, I Всесоюзн. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972, стр. 65.
84. *G. Weiser, I. Stuke*, *Phys. Status Solidi*, **35**, 747 (1969).
85. *Э. М. Трухан*, Приборы и техн. эксперим., 1965, № 4, 198.
86. *Э. В. Баранов, И. А. Акимов*, ДАН СССР, **154**, 184 (1964).
87. *С. Г. Греншин, Ю. А. Черкасов*, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., **7**, 121 (1962).
88. *B. Gudden, R. Pohl*, *Z. Phys.*, **35**, 243 (1926).
89. *W. E. Spear*, *Proc. Phys. Soc.*, **76**, 816 (1960).
90. *Ю. Е. Гордиенко*, Автореф. канд. дисс., ХПИ, Харьков, 1969.
91. *Ю. А. Черкасов*, Автореф. докт. дисс., ГОИ, Л., 1975.
92. *Ю. А. Черкасов*, в сб. Структура и свойства некристаллических полупроводников, ред. Б. Т. Коломиец, «Наука», Л., 1976, стр. 282.
93. *Ю. А. Черкасов, И. Ю. Юркан*, Физика и техника полупроводников, **7**, 1008 (1968).
94. *V. L. Bonch-Brujevitch, V. D. Iskra*, *Phys. Status Solidi(b)*, **68**, 369 (1975).
95. *I. L. Hartke, P. I. Regensburger*, *Phys. Rev.*, **139**, 970 (1965).
96. *K. J. Siemsem, E. W. Fenten*, Там же, **161**, 632 (1967).
97. *D. M. Pai, S. W. Ing*, Там же, **173**, 729 (1968).
98. *M. D. Tabak, P. I. Warter*, Там же, **173**, 899 (1968).
99. *P. I. Warter*, *Appl. Opt. Suppl.*, **3**, 65 (1969).
100. *E. A. Davis*, *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 107 (1970).
101. *M. R. Boon*, Там же, **2**, 177 (1971).
102. *E. Montrimas, I. Viščakas*, II Internat. Conf. on Electrophotography, Washington, 1973, p. 220.
103. *Ю. А. Черкасов*, Физика твердого тела, **16**, 3690 (1974).
104. *Ю. А. Черкасов*, в сб. Оптические и спектральные свойства стекол, Тезисы докладов III Всесоюзн. симпозиума (24—25 окт. 1974), Л., 1974, стр. 5.
105. *B. T. Kolomietz, T. N. Mamontova, E. A. Smolgorskay, A. A. Babajev*, *Phys. Status Solidi (a)*, **11**, 441 (1972).
106. *B. T. Kolomietz, T. N. Mamontova, A. A. Babajev*, *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 289 (1970).
107. *B. T. Kolomietz, V. M. Lyubin*, *Phys. Status Solidi (a)*, **17**, 11 (1973).
108. *D. M. Pai, R. C. Enck*, *Phys. Rev.*, **B11**, 5163 (1975).
109. *L. Müller*, Studii si cercetări de fizică, **21**, 1001 (1969).