

А. Н. АЛЕШИН, В. А. ЛЯШЕВСКАЯ, В. Е. МАНДЕЛЬ, С. С. ПАВЛОВ,
В. А. ПАСТЕРНАК, А. В. ТЮРИН

Научно-исследовательский институт физики при Одесском национальном университете
им. И. И. Мечникова

ВЛИЯНИЕ МЕЖКРИСТАЛЛИТНЫХ ПРОСЛОЕК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

Изучены кинетические и вольтамперные характеристики тонких поликристаллических пленок сульфида свинца, полученных методом пульверизации. Обнаружено, что для ряда пленок наблюдается сверхлинейная зависимость темнового тока при малых напряжениях порядка 1...10 В. Выявлено, что на данном отрезке напряжений ток дырок определяется свойствами прослойки и возможностью туннелирования дырок сквозь нее. Показано, что предложенная в работе методика исследования температурных зависимостей постоянной времени релаксации темнового тока на П-импульсах прикладываемого напряжения позволяет изучать в данных пленках не только омическую, но и емкостную проводимость, обусловленную релаксацией объемного заряда на межкристаллитных прослойках. При помощи данной методики в межкристаллитных прослойках установлено наличие двух квазилокальных энергетических акцепторных состояний.

Инфракрасная техника в последние годы получила широкое распространение в научных исследованиях и во многих практических приложениях. Своим прогрессом она обязана появлению новых материалов, чувствительных в ИК-области спектра, и технологий их изготовления. Одно из достояний мест в ряду узкозонных полупроводников, используемых для создания на их основе тонкопленочных детекторов, занимает сульфид свинца. Детекторы на их основе работают в спектральном интервале 0,6...3 мкм и интервале температур 77...350 К. Достоинством таких фотоприемников является высокая фоточувствительность, хорошая технологичность, легкая совместимость с внешними электрическими цепями коммутации и обработки сигнала, дешевизна изготовления, а также способность работать при комнатных температурах без специального криостатного охлаждения.

С научной точки зрения важной представляется задача по определению механизма токопереноса и фоточувствительности пленок сульфида свинца. Сложилось несколько подходов и моделей, описывающих поведение электропроводности и фотопроводимости этих пленок. Наиболее полной и противоречивой является, на наш взгляд, модель Неустроева—Осипова, которая заключается в следующем.

Фоточувствительные пленки сульфида свинца состоят из кристаллитов *n*-типа проводимости, окруженных окисными фазами, которые благодаря их малой толщине считаются туннельно-прозрачными. В процессе роста пленки часть электронов из объема кристаллитов захватываются на расположенные в окисных фазах акцепторные состояния (распределенные квазинепрерывно в широком интервале энергий), в результате чего у поверхности кристаллитов происходит инверсия типа проводимости. Токоперенос в рассматриваемой модели осуществляется дырками, движущимися вдоль поверхности

кристаллитов и туннелирующими сквозь межкристаллитные прослойки. При освещении пленки генерируемые в объеме кристаллитов электроны и дырки диффундируют к поверхности кристаллитов, где они пространственно разделяются электрическим полем, образованным заряженными поверхностными состояниями. Фотоэлектроны скапливаются на краю квазинейтрального объема кристаллитов, а фотодырки — в инверсной области кристаллитов. Благодаря пространственному разделению фотоносителей разного знака время их жизни значительно возрастает по сравнению с объемным. Соответствующим образом возрастает и фототок, который обусловлен движением фотодырок по инверсионным каналам вдоль поверхности кристаллитов.

Таким образом, согласно модели Неустроева—Осипова, определяющим в формировании электрических и фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца является наличие потенциального барьера для основных и неосновных носителей тока на границе раздела кристаллит — окисная фаза. Однако, так как эти барьеры туннельно прозрачны для основных носителей тока — дырок, то на ВАХ и температурной зависимости проводимости эти барьеры не проявляются. ВАХ пленок сульфида свинца в большинстве случаев линейны [1] и определяются омической проводимостью дырок в инверсионных каналах, а энергия активации темновой проводимости близка к полуширине запрещенной зоны сульфида свинца и составляет ~0,12 эВ [2].

Ранее нами для получения информации о природе и роли таких барьеров в формировании электрических и фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца проводились исследования слоев PbS с различным содержанием окислителя в ванне при их выращивании [3]. Пленки, полученные в ваннах с различным содержанием окислителя, обладали неодинаковыми по высоте потенциальными барьерами и соответственно раз-

личными электрическими и фотоэлектрическими свойствами. Однако, данная методика не давала возможности исследовать поведение потенциального барьера в процессе эксплуатации пленки при различных прикладываемых напряжениях и температурах. В настоящей работе для этой цели нами использовалась методика, в соответствии с которой, измеряя кинетические зависимости постоянной времени релаксации темнового тока $\tau = RC$ от прикладываемого напряжения в виде П-импульсов, можно судить не только о поведении омической проводимости ($\sigma_R = 1/R$), но и о емкостной проводимости ($\sigma_C = \omega C$) пленки, особенно на тех участках зависимости, где эти проводимости сравнимы. Как уже было сказано, потенциальный барьер образуется за счет пространственного разделения электронов и дырок на границе кристалл — окисная фаза. При этом образуется двойной заряженный слой: с одной стороны находятся электроны, которые не могут преодолеть потенциальный барьер, а с другой — дырки, которые скапливаются на поверхности кристаллита. Таким образом, приповерхностная область кристаллита эквивалентна конденсатору, обкладками которого являются границы барьера, который, несомненно, должен вносить вклад в емкостную проводимость пленки.

Нами были изучены кинетические и вольт-амперные характеристики тонких поликристаллических пленок сульфида свинца, полученных методом пульверизации [4] из следующего раствора:

Ацетат свинца	0,018 M
Тиомочевина	0,017 M
Соляная кислота	2,5 мл/л
Сульфит натрия	0—1 мл/л
Температура подложки	120 °C

Для большинства из исследованных пленок ВАХ являются линейными во всем исследованном интервале температур (100...320 K) в области напряжений от 0 до 100 В. Однако, для ряда пленок наблюдается сверхлинейная зависимость темнового тока при малых напряжениях порядка 1...10 В (рис. 1). При этом для таких пленок об-

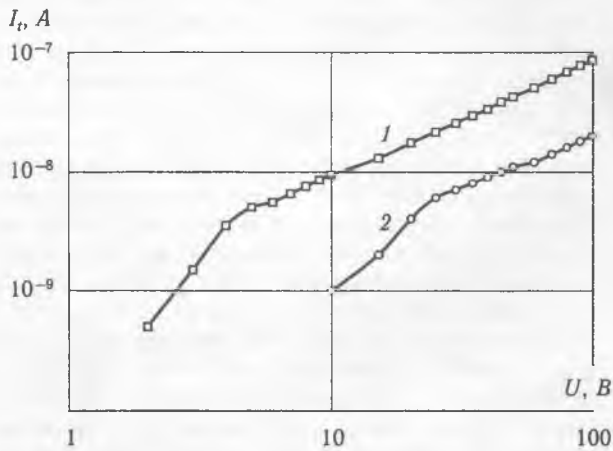


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики темнового тока пленок PbS, полученных методом пульверизации при концентрации окислителя (Na_2SO_3):

1 — 0,2 мл/л; 2 — 0,8 мл/л

наружено, что при напряжениях, соответствующих сверхлинейному участку на ВАХ темнового тока, постоянная времени релаксации τ темнового тока на порядок больше чем для интервала напряжений, в котором вольтамперная зависимость темнового тока подчиняется закону Ома, т. е. линейна (рис. 2).

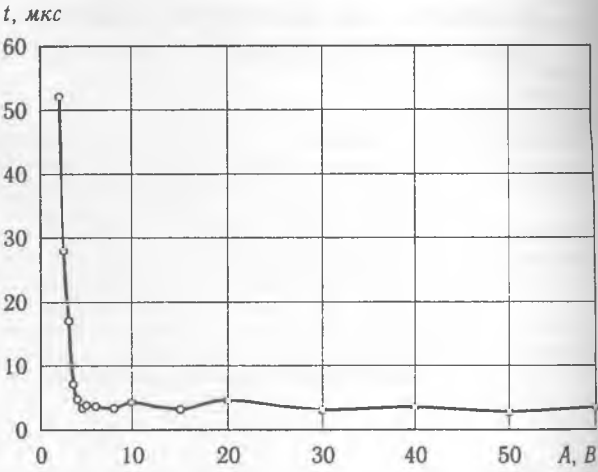


Рис. 2. Зависимость постоянной времени релаксации темнового тока от амплитуды напряжения приложенных П-импульсов, с периодом $T = 690$ мкс и длительностью $t = 100$ мкс

Наиболее вероятной причиной такого поведения вольтамперных и кинетических характеристик образцов может быть следующее. При низких напряженностях электрического поля ($10^3 \dots 10^4$ В/м) основное падение напряжения происходит на межкристаллитной прослойке, так как ее сопротивление преобладает над сопротивлением инверсного канала, о чем свидетельствует величина τ , которая при данных напряжениях почти на порядок превышает постоянную релаксации, соответствующую омическому току дырок по инверсионным каналам (см. рис. 2). Следовательно, на данном отрезке напряжений ток дырок определяется свойствами прослойки и возможностью туннелирования дырок сквозь нее. Начиная с какого-то порогового напряжения $U_{\text{пор}}$ (см. рис. 1) сопротивление окисной фазы становится сравнимым с сопротивлением инверсного канала. С этого момента движение дырок определяется самим каналом и описывается законом Ома.

Подтверждением туннельного характера токопереноса дырок через прослойку может также служить следующий факт. Как видно из графиков на рис. 1, с увеличением содержания окислителя участок с наклоном, превышающим единицу, смещается в сторону больших напряжений. Это происходит потому, что дополнительное введение окислителя (Na_2SO_3) в напыляемый раствор приводит к росту толщины диэлектрической прослойки, и, следовательно, проводимость, обусловленная туннелированием дырок, достигается при более высоких напряжениях.

Обнаружение сверхлинейного участка на ВАХ в области малых напряжений, за который ответственно туннелирование дырок сквозь меж-

кристаллитные прослойки, может служить экспериментальным подтверждением предположения в модели Неустроева—Осипова о туннельно-прозрачных для дырок окисных фазах, которое до настоящего времени такого подтверждения не имело.

Исследование температурных зависимостей постоянной времени релаксации темнового тока показало (рис. 3) наличие 2-х максимумов. Первый находится в интервале 200...220 К, второй (меньший и более узкий) — 310...330 К.

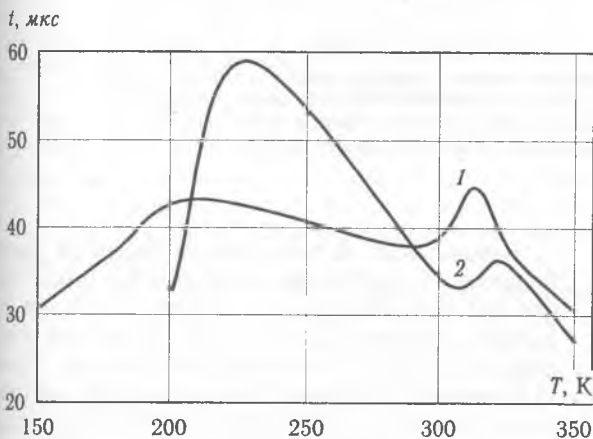


Рис. 3. Зависимость постоянной времени τ релаксации темнового тока от температуры для пленок PbS, полученных методом пульверизации при концентрации окислителя (Na_2SO_3):

1 — 0,2 мл/л; 2 — 0,8 мл/л. Амплитуда напряжения в П-импульсе составляет $V = 3$ В, период $T = 690$ мкс, длительность $t = 100$ мкс

На наш взгляд данная зависимость может быть объяснена следующим образом.

Концентрация носителей в пленках халькогенида свинца описывается законом Аррениуса:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

где ε — энергия активации темновой проводимости, k — постоянная Больцмана. С ростом температуры концентрация свободных носителей заряда возрастает. Следовательно, уменьшается толщина слоя объемного заряда и увеличивается барьерная емкость, которая определяется аналогично емкости плоского конденсатора.

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d}, \quad d = \sqrt{\frac{2\varepsilon \varepsilon_0 (V_k - V)}{e\rho}},$$

где V_k — высота потенциального барьера в отсутствие поля, V — приложенное к кристаллиту напряжение, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, ρ — концентрация дырок в инверсной области, ε — относительная диэлектрическая проницаемость PbS, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, S — площадь поперечного сечения пленки.

Проводимость также растет с ростом концентрации дырок, причем, если $C \sim p^{1/2}$, то $\sigma \sim p \sim 1/R$. Однако в условиях, когда квазиуровень Ферми находится вблизи одного из локальных акцепторных центров, число захватываемых на этот центр свободных носителей определяется

концентрацией пустых состояний, которые могут быть заполнены. Следовательно, в выражении для $d\rho$ должно быть заменено на p_i . Поскольку $p_i/p \gg 1$, то величина $C = dQ/dU = d(p_i C)/dU$ резко увеличивается при данной температуре.

Таким образом, величина RC возрастает, следовательно, возрастает и τ . С момента, когда линейная зависимость становится сильнее корневой, наблюдается спад на температурной зависимости постоянной релаксации темнового тока.

Второй пик может быть объяснен так. На физические и электрические свойства пленок сульфида свинца существенное влияние оказывает содержание в них кислорода или других окислителей, так как он, в частности, образует акцепторные состояния в окисных фазах (так называемый слабосвязанный или W -кислород). Как известно, посредством непродолжительного прогрева пленки на воздухе или в кислородсодержащей атмосфере, концентрацию W -кислорода можно увеличить. В результате этого концентрация акцепторных состояний в межкристаллитных прослойках возрастет, и, как следствие, изгиб зон станет сильнее, а значит, концентрация дырок в инверсионном канале станет выше. Мы предполагаем, что при $T \approx 320$ К происходит адсорбция молекулярного кислорода, приводящая к увеличению W -кислорода в прослойке, чем и обусловлено некоторое возрастание величины RC .

Наличие 2-х максимумов на температурной зависимости постоянной времени релаксации темнового тока говорит также о наличии 2-х квазилокальных энергетических акцепторных состояний, один из которых обусловлен W -кислородом.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенная в работе методика исследования электрических свойств пленок сульфида свинца дает возможность изучать в данных пленках не только омическую, но и емкостную проводимость, обусловленную релаксацией объемного заряда на межкристаллитных прослойках. Это открывает новые возможности в экспериментальных исследованиях таких соединений.

Литература

1. Алешин А. Н., Бурлак А. В., Мандель В. Е., Пастернак В. А., Тюрин А. В., Цукерман В. Г. Фотоэлектрические свойства слоев сульфида свинца, полученных методами химического осаждения и пульверизации // Фотоэлектроника. — 1999. — Вып. 8. — С. 111—114.
2. Бурлак А. В., Зотов В. В., Игнатов А. В., Тюрин А. В., Цукерман В. Г. Особенности электрофизических характеристик тонких слоев PbS с низким содержанием окислителя // ФТП. — Т. 26. — В. 3. — С. 548—550.
3. Алешин А. Н., Бурлак А. В., Игнатов А. В., Пастернак В. А., Тюрин А. В. Вольт-амперные характеристики пленок сульфида свинца с различным содержанием окисных фаз // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31. — № 31. — С. 426—427.
4. Алешин А. Н., Бурлак А. В., Мандель В. Е., Пастернак В. А., Тюрин А. В., Цукерман В. Г. Фоточувствительные слои сульфида свинца, полученные методом пульверизации // Неорганические материалы. — 1999. — Т. 35. — № 4. — С. 1—4.