

СТРУКТУРА ЛОКАЛЬНИХ СТАНІВ У МІЖКРИСТАЛІТНИХ ПРОШАРКАХ ПЛІВОК СУЛЬФІДУ СВИНЦЮ

С.С.Павлов

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026
e-mail: pavlovss@ua.fm

Досліджувалися фазовий склад і структура тонких полікристалічних плівок сульфідів свинцю, отриманих методом пульверизації. Виявлено аморфну фазу і визначено залежність її появи від окислювача, що вводиться в робочий склад. Отримані за допомогою оригінальної методики кінетичні залежності постійної часу релаксації темного і фотострумів τ від прикладеної напруги у вигляді П-імпульсів і їхні температурні залежності виявили дві енергетичні зони локальних дефектів. Побудовано модель, що пояснює ряд експериментальних фактів, отриманих раніше, у тому числі аномальний характер низькотемпературної фотопровідності в даних плівках.

Інфрачервона техніка здобула широке поширення в наукових дослідженнях і в практичному застосуванні. Своїм прогресом вона зобов'язана появі нових матеріалів, чутливих у інфрачервоній ділянці спектру, і технології їхнього виготовлення. Одне з гідних місць у низці вузькозонних напівпровідників, які використовують для створення тонкоплівкових детекторів, займає сульфід свинцю. Детектори на цій основі працюють у спектральному інтервалі 0,6–3 мкм і інтервалі температур 77–350 К. Перевагами таких фотоприймачів є висока фоточутливість, добра технологічність, легка сумісність із зовнішніми електричними ланцюгами комутації й обробки сигналу, дешевизна виготовлення, а також здатність працювати при кімнатних температурах без спеціального кріостатного охолодження.

Тонкі полікристалічні плівки сульфідів свинцю можна одержувати різними методами – такими, як хімічне осадження з розчину, пульверизація та ін. [1, 2]. Існує кілька моделей, що описують повед-

ження електропровідності і фотопровідності таких плівок. Однак, багато явищ, що спостерігаються, наприклад, аномальна залежність низькотемпературної фотопровідності [2, 3], ефект термопольового гасіння [4], вплив оксидних фаз [3, 5], процес переносу основних і неосновних носіїв струму через міжкристалітний прошарок [6], не можуть бути пояснені жодною з існуючих моделей. Найбільш повною і несуперечливою є, на наш погляд, модель Неустроева-Осипова [7].

Відповідно до цієї моделі визначальною в формуванні електричних властивостей плівок сульфідів свинцю є наявність потенційних бар'єрів як для основних (дірок), так і для неосновних (електронів) носіїв струму на границі розподілу кристаліт – окисна фаза. Однак, через те, що бар'єр для основних носіїв струму (дірок) тунельнопрозорий, на вольт-амперній характеристиці (ВАХ) і температурній залежності провідності цей бар'єр не виявляється. Тому одержання інформації про такі бар'єри вимагає застосування інших методик.

Методика експерименту і результати

Нами для вивчення ролі і впливу потенційного бар'єра для основних і неосновних носіїв струму на границі розподілу кристаліт – окисна фаза на електричні властивості плівок сульфиду свинцю запропоновано методику виміру кінетичних залежностей постійної часу релаксації темного і фотоструму τ від напруги, що прикладається у вигляді П-імпульсів [6].

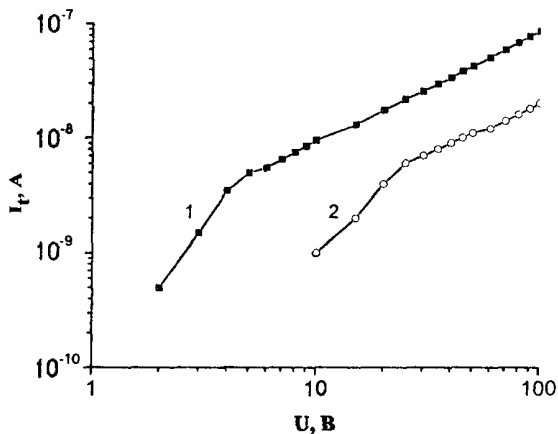


Рис.1. Вольтамперні характеристики темного струму для плівок PbS, отриманих методом пульверизації при концентрації окислювача (Na_2SO_3): 1 – 0,2 мл/л; 2 – 0,8 мл/л.

Для більшості плівок сульфиду свинцю ВАХ є лінійними у всьому дослідженому інтервалі температур (100–320 К) в області напруг від 0 до 100 В. Однак для ряду плівок спостерігається надлінійна залежність темного струму при малих напругах порядку 1–10 В (рис. 1). При цьому для таких плівок виявлено, що при напругах, які відповідають надлінійній ділянці на ВАХ темного струму, постійна часу релаксації τ темного струму на порядок більша, ніж для інтервалу напруг, у якому вольтамперна залежність темного струму підкоряється законові Ома, тобто лінійна (рис. 2). Як видно з графіків на рис.1, зі збільшенням змісту окислювача ділянка з нахилом, що перевищує одиницю, зміщується в бік більш великих напруг.

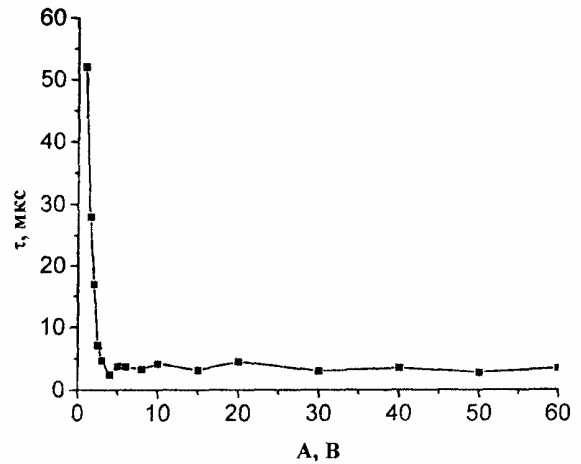


Рис.2. Залежність постійної часу релаксації темного струму від амплітуди напруги прикладених П-імпульсів з періодом $T = 690$ мкс і тривалістю $t = 100$ мкс.

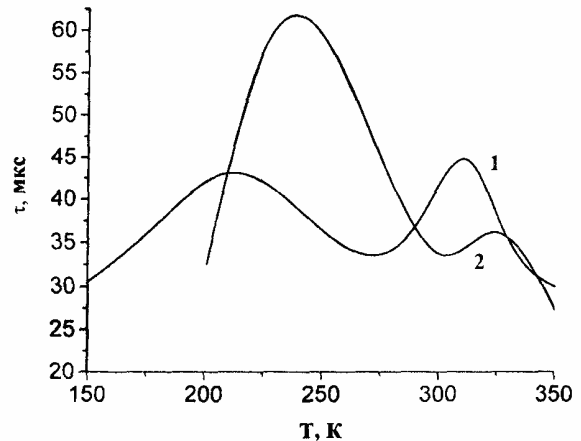


Рис. 3. Залежність постійної часу τ релаксації темного струму від температури для плівок PbS, отриманих методом пульверизації при концентрації окислювача (Na_2SO_3): 1– 0,2 мл/л; 2 – 0,8 мл/л. Амплітуда напруги в П-імпульсі становить $V=3$ В, період $T = 690$ мкс, тривалість $t = 100$ мкс.

Дослідження температурних залежностей постійної часу релаксації темного струму показало (рис.3) наявність двох максимумів. Перший знаходиться в інтервалі 200 – 220 К, другий (менший і більш вузький) – 310 – 330 К.

Рентгеноструктурний аналіз показав таке: на рентгенограмах ряду дослідже-

них зразків спостерігалось по 2 широким “горби” – збільшення інтенсивності випромінювання в порівнянні з основним фоном – в області малих кутів $\approx 7,5^\circ$ і 11° , що свідчить про присутність речовини в аморфному стані.

Як правило, плівки мали полікристалічну структуру з розміром зерна 0,23–0,3 мкм, що недалеко від оптимального значення, відомого з літератури [8], але при певному поєднанні технологічних параметрів були отримані зразки не з кристалічною, а з аморфною структурою, що також мають фотопровідність при кімнатних температурах. Виявлено, що наявність аморфної фази зв'язана з внесням у робочі розчини Na_2SO_3 [9].

Обговорення результатів

Найбільш достовірним поясненням поведінки вольтамперних і кінетичних характеристик зразків, показаного на рисунках 1 і 2, може бути наступне. При низьких напруженостях електричного поля (10^3 – 10^4 В/м) основний спад напруги відбувається на міжкристалітному прошарку, тому що його опір перевищує опір інверсного каналу, про що свідчить величина τ , яка при даних напругах майже на порядок перевищує постійну релаксації, що відповідає омичному струмові дірок по інверсійних каналах (рис. 2). Отже, на даному відрізку напруг струм дірок визначається властивостями прошарку і можливістю тунелювання дірок крізь нього. Починаючи з якоїсь граничної напруги $U_{\text{пор}}$ (рис.1), опір окисної фази стає порівняним з опором інверсного каналу. З цього моменту рух дірок визначається самим каналом і описується законом Ома.

Підтвердженням тунельного характеру струмопереносу дірок через прошарок може також служити наступний факт. Як видно з графіків на рис.1, зі збільшенням вмісту окислювача ділянка з нахилом, що перевищує одиницю, зміщується в бік більш великих напруг. Це відбувається

тому, що додаткове введення окислювача (Na_2SO_3) у розчин призводить до росту товщини діелектричного прошарку, а також до утворення аморфної фази в ньому, і, отже, надлінійна ділянка ВАХ, що обумовлена тунелюванням дірок, розповсюджується на більш високі напруги.

Наявність двох максимумів на температурній залежності постійної часу релаксації темного струму говорить також про наявність двох квазілокальних енергетичних акцепторних рівнів, концентрація яких значно перевищує концентрацію інших локальних рівнів (раніше в моделі Неустроева-Осипова передбачалося, що акцепторні стани розподілені рівномірно квазінеперервно в широкому інтервалі енергій).

Існування цих рівнів дозволяє пояснити аномальний характер залежності низькотемпературної фотопровідності. Температурна залежність фотопровідності в плівках сульфиду свинцю має дві ділянки: низькотемпературну ділянку, на якій фотопровідність слабо змінюється (її навіть апроксимують «затягнутою» експонентою, експонента в експоненті) і традиційна активаційна ділянка, що підкоряється добре відомій залежності [3].

При низькій температурі висота потенційного бар'єра на міжкристалітній границі ще занадто висока для активаційної фотопровідності (тобто для подолання потенційного бар'єра на границі кристаліт – окисний прошарок основним носіям струму (діркам) ще не вистачає енергії). У цьому діапазоні температур може бути активним канал «дірки на границі кристаліт – зона дефектів на границі окисна фаза – кристаліт» і, можливо, може здійснюватися взаємодія з більш глибоко розташованими рівнями зон дефектів у окисному прошарку. При низьких температурах висоти потенційних бар'єрів для активації дірок у зону дефектів на границі кристаліт – окисний прошарок малі, а оскільки в цій зоні існує розкид по енергіях дефектів, виникає «розтягнута» експонента, а якщо ще здійснюється й обмін із зоною дефектів у

глибині окисного прошарку, то результуюча крива температурної залежності буде суперпозицією двох наборів експонент, що і робить цю ділянку досить важкою для інтерпретації.

У загальному випадку фотопровідність з урахуванням двох зон дефектів підкоряється наступній залежності. Нехай E^{db} – енергія активації одного рівня в зоні дефектів на границі кристаліт – окисний прошарок; E^{di} – енергія активації одного рівня в зоні дефектів усередині окисного прошарку; тоді

$$\sigma_p^H = \sigma_p^0 \left\{ e^{-\frac{\sum_1^{N_b} E_b^{db}}{kT}} + e^{-\frac{\sum_1^{N_i} E_i^{di}}{kT}} \right\}$$

де σ_p^H – фотопровідність при низьких температурах, σ_p^0 – фотопровідність у

разі відсутності зон дефектів на границі кристаліт – окисний прошарок і всередині окисного прошарку, N_b , N_i – число рівнів відповідно у зонах дефектів на границі кристаліт – окисний прошарок і всередині прошарку.

Висновки

Виявлення надлінійної ділянки на ВАХ на ділянці малих напруг, за який відповідальне тунелювання дірок крізь міжкристалітні прошарки, може служити експериментальним підтвердженням припущення в моделі Неустроева-Осіпова про тунельнопрозорі для дірок окисні фази, що дотепер такого підтвердження не мало.

Існування двох квазілокальних енергетичних акцепторних рівнів на границі міжкристалітний прошарок – кристаліт дозволяє пояснити ряд експериментальних фактів, отриманих раніше, у тому числі аномальний характер низькотемпературної фотопровідності в даних плівках.

Література

1. А.Н.Алешин, А.В.Бурлак, В.Е.Мандель, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, В.Г.Цукерман, Неорганические материалы 35, 322 (1999).
2. А.Н.Алешин, А.В.Бурлак, В.Е.Мандель, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, В.Г.Цукерман, Фотоэлектроника 8, 111, (1999).
3. А.Н.Алешин, А.В.Бурлак, А.В.Игнатов, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, Неорганические материалы 31. 426, (1995).
4. А.Н.Алешин, А.В.Бурлак, О.Д.Кучерюк, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, Материалы V Международной конференции "Физика и технология тонких пленок", II часть (Ивано-Франковск, 1995), с.203.
5. А.В.Бурлак, В.В.Зотов, А.В.Игнатов, А.В.Тюрин, В.Г.Цукерман, Поверхность. Физика, химия, механика. 2, 121 (1992).
6. А.Н.Алешин, В.А.Ляшевская, В.Е.Мандель, С.С.Павлов, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, Фотоэлектроника 11, 89 (2002).
7. Л.Н.Неустроев, В.В.Осіпов, ФТП 20, 59 (1986).
8. А.Н.Алешин, А.В.Бурлак, Б.И.Кучеренко, В.Е.Мандель, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, Тезисы докладов 11-й Научно-технической конференции "Фотометрия и ее метрологическое обеспечение" (Москва, 1996), с.10.
9. А.Н.Алешин, В.А.Ляшевская, В.Е.Мандель, С.С.Павлов, В.А.Пастернак, А.В.Тюрин, А.Р.Гохман, Л.И.Резник, Тези доповідей 1-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників (з міжнародною участю) (Одеса, 2002), с.237.

STRUCTURE OF LOCAL STATES IN INTERCRYSTALLINE STREAKS OF LEAD SULPHIDE FILMS

S.S. Pavlov

I.I. Mechnikov Odesa National University, Dvoryanska st. 2, Odesa, 65026
e-mail: pavlovss@ua.fm

The phase composition and structure of thin polycrystalline PbS films prepared by spray method were studied. An amorphous phase was detected and the dependence of its appearance on the oxidizer, introduced into the operating composition, was determined. The kinetic dependences of dark and photocurrent relaxation time constant τ on the applied square-pulsed voltage and their temperature dependences obtained by an original technique have revealed two energy bands of local defects. A model explaining a number of experimental facts having been obtained earlier, including the anomalous character of the low-temperature photoconductivity in these films, is constructed.