

- [7] P. V. Kuchinskii, V. M. Lomako. Phys. St. Sol. (a), 102, 653 (1987).  
 [8] G. D. Watkins, J. W. Corbett. Phys. Rev., 138, 543 (1965).  
 [9] П. Ф. Лугаков, В. В. Шуша. Изв. АН БССР, Сер. физ.-мат. наук, № 6, 80 (1980).  
 [10] L. A. Kazakevich, V. I. Kuznetsov, P. F. Lugakov. Rad. Eff. Lett., 87, 147 (1986).  
 [11] Б. В. Шемаев. ФТП, 17, 1963 (1983).  
 [12] Б. В. Шемаев. Автореф. канд. дисс. М. (1987).  
 [13] H. J. Hoffmann. Appl. Phys., 19, 307 (1979).  
 [14] А. Г. Литвинко, Л. Ф. Макаренко, Л. И. Мурин, В. Д. Ткачев. ФТП, 14, 776 (1980).  
 [15] Ф. П. Коршунов, В. П. Маркевич, И. Ф. Медведева, Л. И. Мурин. Радиационное материаловедение, т. 4, 161. Харьков (1990).  
 [16] A. Mayer. Sol. St. Techn., 15, 38 (1972).  
 [17] В. П. Маркевич, Л. И. Мурин. ФТП, 22, 911 (1988).  
 [18] L. W. Song, X. D. Zhan, B. W. Benson, G. D. Watkins. Phys. Rev. B, 42, 5765 (1990).

Редактор В. В. Чалдышев

ФТП, том 26, вып. 11, 1992

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$

Л. Г. Бакуева, И. Б. Захарова, В. И. Ильин, С. Ф. Мусихин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
 195251, Санкт-Петербург, Россия  
 (Получено 22.05.1992. Принято к печати 27.05.1992)

Изовалентно-акцепторное легирование сульфида свинца [1] позволяет реализовать компенсацию дырочной проводимости материала и получать пленки состава  $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$ , перспективные для использования в виде фоточувствительных элементов гибридных инфракрасных приборов с зарядовой связью. Ранее [2] мы сообщали, что такие пленки сразу после получения без активирующего отжига имеют высокую фоточувствительность. В данной работе рассматриваются зависимости фотоэлектрических характеристик пленок от структуры и фазового состава и природа аномального спектрального распределения фоточувствительности пленок.

Исследуемые пленки получали методом вакуумной конденсации из изовалентно-акцепторно легированной шихты в квазизамкнутом объеме. В качестве подложек использовали слюду-мусковит и термически окисленный кремний с толщиной окисла 0.1—0.8 мкм. Толщина полученных пленок составляла 1.0—5.0 на слюде и 0.5—1.0 мкм на окисленном кремнии. Пленки конденсировали при температуре подложки 400—580 К и значениях пересыщения пара  $\Psi \cong 10^3$ — $10^7$ . Имеются данные [3] о возможном обеднении оловом пленок на основе твердых растворов  $A^{IV}B^{VI}$  в процессе вакуумного напыления. Поэтому мы провели количественный анализ содержания олова в шихте и в конденсированном материале методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты анализа показали, что состав пленки по олову соответствует составу исходной шихты с отклонением не более 20%.

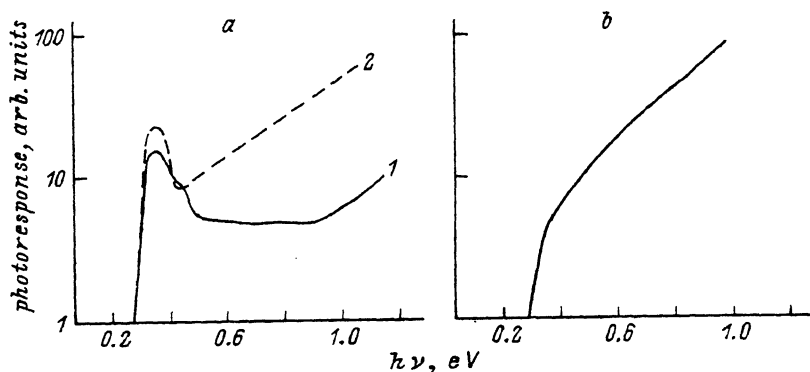
Структуру и фазовый состав неактивированных пленок  $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$  исследовали методами рентгено-фазового анализа, растровой электронной микроскопии и оже-электронной спектроскопии. Пленки на слюде монокристаллические, пленки на  $SiO_2$  имеют поликристаллическую структуру с размером зерна 0.5—1.0 мкм и текстурой по направлению [100]. Измерения электрофизических параметров пленок гальваномангнитными и термоэлектрическими методами показали, что тип проводимости и параметры объемных образцов шихты и мо-

Состав шихты	Структура	Подложка	$T, K$	$\rho, \text{см}^{-3}$	$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$	$S, \text{мкВ/К}$
$\text{Pb}_{95}\text{Sn}_3\text{Na}_2\text{S}$	Монокристалл	Слюда	295	$8 \cdot 10^{16}$	1.3	596
			80	$6 \cdot 10^{14}$	76	—
	Объемный образец		295	$1 \cdot 10^{17}$	1.0	569
			80	$6 \cdot 10^{13}$	200	—

нокристаллических пленок (при толщине более 2 мкм) совпадают по порядку величины (см. таблицу). Это свидетельствует о сохранении явления компенсации дырочной проводимости в пленке, полученной методом напыления материала в квазизамкнутом объеме. Термоэдс поликристаллических пленок значительно меньше значений, указанных в таблице. Это указывает на более высокую концентрацию носителей. Гальваномангнитные измерения на поликристаллических пленках приводят из-за их высокого сопротивления к неоднозначным результатам.

Пленки на слюде по структуре и составу можно разделить на две группы. Образцы попадают в ту или иную группу в зависимости от условий получения. К 1-й группе принадлежат пленки, получаемые при малых пересыщениях пара ( $\psi \approx 10^3$ ). Такие пленки имеют толщину не менее 3 мкм, ориентацию плоскостью  $\langle 111 \rangle$  параллельно подложке и не обнаруживают выделений второй фазы на поверхности. Ко 2-й группе принадлежат пленки, получаемые при больших пересыщениях пара ( $\psi > 10^5$ ). Они ориентированы плоскостью  $\langle 100 \rangle$  параллельно подложке и имеют заметные выделения фазы свинца на поверхности. На воздухе на поверхности образцов этой группы уже при комнатной температуре образуется значительное количество окисных фаз ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ), регистрируемых методом рентгено-фазового анализа. Окисная фаза имеет островковый характер, в ряде случаев образуя дендритные структуры. На поверхности поликристаллических пленок, полученных в тех же технологических условиях, поверхностная окисная фаза обнаружена в значительно меньших количествах. По-видимому, избыточный свинец в этом случае выделяется преимущественно на межкристаллитных границах.

На рисунке, *a* представлено типичное спектральное распределение фоточувствительности монокристаллических пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}(\text{Na})$  из 1-й и 2-й групп при температуре 77 К. Длинноволновый максимум спектральной чувствительности приходится на длины волн 3.3—3.9 мкм в зависимости от толщины пленки. Его положение примерно отвечает соотношению  $\alpha(\lambda) d \approx 1$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина пленки. При уменьшении длины волны  $\lambda$  до 2—2.5 мкм



Спектральные зависимости фоточувствительности неактивированных пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}(\text{Na})$ : *a* — монокристаллических (1 — без окисной фазы,  $d = 3.5$  мкм, 2 — с фазой  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $d = 2.2$  мкм); *b* — поликристаллических ( $d = 0.5$  мкм).

наблюдается спад fotocувствительности, происходящий из-за поверхностной рекомбинации фотоносителей. При дальнейшем уменьшении длины волны наблюдается аномальный рост спектральной чувствительности. При этом для пленок 1-й группы рост чувствительности наблюдается при энергиях квантов  $\geq 3E_g$ , а для пленок 2-й группы (имеющих поверхностную окисную фазу) отмечается экспоненциальное нарастание fotocувствительности в коротковолновой области с пороговой энергией  $\approx 0.5$  эВ, независимо от толщины пленки.

Фоточувствительность поликристаллических пленок  $Pb_{1-x}Sn_xS(Na)$  монотонно нарастает при уменьшении длины волны падающего света (см. рисунок, б). Это объясняется в первую очередь меньшей толщиной таких пленок и соответствующим смещением максимума fotocувствительности в коротковолновую область. Однако при энергиях кванта, больших 0.5 эВ, рост fotocувствительности значительно превышает величину fotocувствительности, соответствующую поглощению в пленке. Таким образом, и в тонких поликристаллических пленках наблюдается аномально высокая коротковолновая fotocувствительность.

Постоянная времени фотоответа  $\tau$  при 77 К составляла 5—50 мс и была практически неизменна ( $\pm 15\%$ ) по всему спектру fotocувствительности. Температурные зависимости  $\tau$  соответствуют энергиям активации в диапазоне 30—50 мэВ.

В сульфиде и в других халькогенидах свинца в коротковолновой области ранее наблюдали [<sup>4,5</sup>] квантовый выход внутреннего фотоэффекта, превышающий единицу. Вид спектральных зависимостей авторы связывают с явлением ударной ионизации горячими носителями тока. Однако приведенный в [<sup>6</sup>] теоретический расчет показал, что такое объяснение справедливо в области энергий кванта, превышающих  $E_g$  в 3—4 раза, т. е. более 1 эВ. На основе этого эффекта можно объяснить спектральную чувствительность монокристаллических пленок 1-й группы из исследованных нами образцов. Коротковолновую чувствительность образцов 2-й группы нельзя объяснить ударной ионизацией, так как рост чувствительности приходится на энергии кванта, существенно меньшие, чем 1 эВ. Мы полагаем, что возрастание fotocувствительности образцов 2-й группы в коротковолновой области связано с наличием на поверхности этих образцов окисной фазы толщиной 500—1000 Å.

В работе [<sup>7</sup>] отмечается, что ширина запрещенной зоны окислов свинца в зависимости от содержания кислорода изменяется от 2.5 (PbO) до 0.96 эВ (PbO<sub>2</sub>). При этом для всех окислов свинца, имеющих сильно дефектную структуру, в запрещенной зоне отмечается квазинепрерывный спектр состояний с плотностью, достигающей до  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> [<sup>7</sup>]. Также отмечено, что при поверхностном легировании монооксида свинца серой наблюдается появление fotocувствительности в области 1—2.5 мкм, т. е. при энергиях кванта, меньших ширины запрещенной зоны PbO. Сообщается также [<sup>8</sup>] об увеличении спектральной чувствительности пленок PbSe в коротковолновой области при низкотемпературном окислении.

При наличии поверхностного окисного слоя возможно несколько механизмов увеличения fotocувствительности пленок в коротковолновой области. Предположим, что обе поверхности пленки (свободная и на границе пленка—подложка) характеризуются достаточно высокими скоростями рекомбинации. Тогда окисление свободной поверхности пленки, приводящее к уменьшению скорости рекомбинации на этой поверхности, может увеличить, как показывают проведенные нами расчеты, чувствительность в коротковолновой области. Однако при этом рост фотоответа начинается при разных длинах волн падающего света в пленках разной толщины. Это противоречит полученным экспериментальным данным. Возможно, что свет с энергией кванта вблизи  $E_g$  окисла и несколько меньше ее вызывает появление проводимости по слою окисла (обычного или прыжкового типа) либо вызывает биполярную инжекцию возбужденных светом носителей в пленку. Возможен также захват фотоносителей на уровне дефектов в окисном слое, приводящий к модуляции проводимости основной пленки за счет эффекта поля.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Л. В. Прокофьева, С. В. Зарубо, Ф. С. Насрединов, П. П. Серегин. Письма ЖЭТФ, 33, (1981).
- [2] Л. Г. Бакуева, И. Б. Захарова, В. И. Ильин, С. Ф. Мусихин. ФТП, 22, 1896 (1988).
- [3] Э. Е. Матяс, А. В. Корень, Г. М. Кузнецов, Ю. Т. Борисенко. Изв. АН СССР, Неорг. мате, 22, 1448 (1986).
- [4] Н. С. Барышев, Н. П. Шетинин, С. Г. Чашин, Ю. С. Харионовский, М. С. Аверьянов. ФТ, 8, 301 (1974).
- [5] С. Г. Чашин, Н. С. Барышев, М. П. Шетинин, М. С. Аверьянов. ФТП, 8, 593 (1974).
- [6] Н. С. Барышев, М. П. Шетинин, С. Г. Чашин. ФТП, 10, 181 (1976).
- [7] В. А. Извозчиков, О. А. Тимофеев. Фотопроводящие окислы свинца в электронике, 144, (1979).
- [8] Д. В. Кадельник, В. Б. Орлецкий, В. Б. Фотий. Тез. докл. I респ. конф. «Физика и хим. поверхности и границ раздела узкощелевых полупроводников», 27. Львов (1990).

Редактор В. В. Чалдышев

---