

Оптимизация параметров поликристаллических фоторезисторов на основе PbS

© Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, А.И. Попов

Национальный исследовательский университет, Московский энергетический институт,
111250 Москва, Россия
Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН),
119991 Москва, Россия
E-mail: MiroshnikovaIN@mpei.ru

(Получена 11 мая 2017 г. Принята к печати 22 июня 2017 г.)

Представлены результаты исследования фоточувствительных элементов на основе поликристаллических слоев сульфида свинца. Они позволили рассмотреть влияние гетерогенных реакций на границах кристаллит–окружающая среда на характеристики фоточувствительного элемента. Показано, что путем термообработки в вакууме можно существенно изменить параметры уже сформированных структур, оптимизируя их применительно к конкретным оптико-электронным системам. Предложена модель, объясняющая природу явлений.

DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45450.8639

1. Введение

Создание оптико-электронных систем (ОЭС) для обнаружения и сопровождения малоразмерных (точечных) источников излучения в спектральном диапазоне 1.5–3 мкм вызвало интерес к твердотельным структурам на основе материалов с шириной запрещенной зоны до $E_g \approx 0.4$ эВ. Подходящими для этих целей оказались структуры на основе PbS, хорошо известные в радиотехнике с 30-х годов 20-го века.

Для оптимального использования излучения в этом спектральном диапазоне нужны структуры толщиной ~ 1 мкм. Как показано в работах [1–4], в монокристаллах PbS имеет место оже-рекомбинация фотогенерированных пар носителей заряда, при которой $p^2\tau = (2-3) \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}$, где p — концентрация носителей заряда (дырок), τ — постоянная релаксации фотопроводимости, определяемая временем жизни дырок. При рабочей частоте ОЭС 100–2000 Гц фоточувствительный элемент (ФЧЭ) должен иметь $\tau \approx 10^{-4}$ с. Минимальное значение концентрации основных носителей заряда при комнатной температуре составляет $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Создание подобных структур на основе монокристаллов или эпитаксиальных пленок с такими параметрами является трудноразрешимой технологической проблемой.

Вместе с тем экспериментальные технологические работы позволили создать поликристаллические фоторезисторы (ФР) с подходящими для ОЭС характеристиками. Их первоосновой были микрокристаллы PbS, нанесенные на немонокристаллическую подложку (стекло, кварц, ситалл) химическим осаждением из раствора или термовакуумным напылением. На основе экспериментальных работ с этими структурами был разработан некий модельный элемент, учитывающий параметры твердого тела (концентрацию носителей заряда p , подвижность μ , время жизни носителей τ и т.д.) и их взаимосвязи. Такая модель впервые была изложена

Петрицем в работе [5]. Однако установление экспериментальных зависимостей между этими параметрами не привело к раскрытию их природы и тем более к пониманию физико-химических процессов, приводящих к возникновению указанных взаимосвязей. При этом наибольший интерес для фоторезисторов представляет изучение взаимосвязей между концентрацией дырок (p) и временем фоторелаксации (τ) в этих структурах. Именно этому вопросу посвящена данная работа.

В импульсных ОЭС критерием чувствительности служит не приращение проводимости под действием излучения ($\Delta\sigma$), а величина $\Delta\sigma/\sigma_0$, отнесенная к эффективному значению мощности излучения при фиксированной частоте модуляции Φ_{eff} , где σ_0 — темновая проводимость ФЧЭ.

Основными параметрами рассматриваемых приборов являются вольтовая чувствительность (S_U) и удельная обнаружительная способность (D^*):

$$S_U = \frac{U_c}{\Phi_{\text{eff}}} = \frac{S_{U_0}}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}, \quad (1)$$

$$D^* = \frac{U_c \sqrt{A_{\text{eff}} \Delta f}}{\Phi_{\text{eff}} U_n} = \frac{S_{U_0} \sqrt{A_{\text{eff}} \Delta f}}{U_n}, \quad (2)$$

где U_c — среднеквадратическое значение напряжения (тока) фотосигнала, $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота, τ — постоянная времени фоторезистора (эквивалентная времени жизни основных носителей заряда), S_{U_0} — значение чувствительности при малой частоте модуляции излучения; $A_{\text{eff}} = lb$ — эффективная площадь ФЧЭ, l — длина ФЧЭ, b — ширина ФЧЭ, Δf — эквивалентная полоса пропускания усилительного устройства, U_n — среднеквадратическое значение напряжения шума.

Основными составляющими шума в частотном диапазоне работы фоторезистора (ФР) являются генерационно-рекомбинационный шум (ГРШ), возникающий

вследствие флуктуации скорости генерации и рекомбинации носителей и шум типа $1/f^\alpha$. Плотность мощности шума ГРШ определяется выражением

$$P_U(f) = \frac{\overline{U_n^2}}{\Delta f} = \frac{4U_{pr}^2}{V} \frac{(b+1)^2}{(bn+p)} \frac{np}{n+p} \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad (3)$$

где U_{pr} — напряжение смещения на ФР, $V = A_{\text{eff}}d$ — объем полупроводникового слоя, n, p — концентрации электронов, дырок в ФЧЭ, $b = \mu_n/\mu_p$ — отношение подвижностей электронов и дырок.

Шум типа $1/f^\alpha$, или фликкер-шум, называется так в силу обратной зависимости мощности шума от частоты,

$$P_U(f) = \frac{\overline{U_n^2}}{\Delta f} = \frac{CU_{pr}^2}{f^\alpha}, \quad (4)$$

где C и α — некие коэффициенты, зависящие от многих факторов.

В силу большого многообразия ФР (с разной площадью ФЧЭ A_{eff}) и разных требований по напряжению смещения в рабочих точках (U_{pr}) удобно использовать приведенные параметры, не зависящие от размеров и напряжений смещения:

$$S_f^*(\lambda) = \frac{U_c A_{\text{eff}}}{\Phi_{\text{eff}} U_{pr} \sqrt{1+\omega^2\tau^2}} = \frac{S}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}, \quad (5)$$

где

$$S = C_s \tau / p, \quad (6)$$

C_s — некая величина, которую можно определить экспериментально.

Для создания структур, пригодных для рассматриваемых ОЭС, в мировой практике создан десяток методик и технологий. Их можно разделить на четыре группы: 1) физические, 2) вакуумные, 3) химические низкотемпературные и 4) химические высокотемпературные. Все они содержат общую технологическую операцию — „очувствление“. В результате этой операции исходная электронная проводимость микрокристалла PbS преобразуется в дырочную. При использовании методов 1, 2 и 4 „очувствление“ происходит при 800–900 К на воздухе, при методе 3 — в щелочном растворе за счет воздействия „активатора“: натриевых сульфитоокисных солей или гидразина гидратного [6]. Сам процесс „очувствления“ определяется проникновением (диффузией) кислорода в микрокристаллы, что с точки зрения энергетической структуры материала приводит к формированию акцепторного уровня с энергией $E_c - E_t = 0.23$ эВ, захватывающего электроны из зоны проводимости. При этом на поверхности микрокристаллов происходит образование вторичной фазы — „прослойки“. Предполагалось, что прослойки, состоящие из различных оксидов свинца на поверхности кристаллитов, могли взаимодействовать с окружающей атмосферой. В отечественных работах Рывкина [7], Коломийца [8] введено даже понятие „обратимого кислорода“, отличного от химически связанного

с кристаллитом. При этом химическое строение самих „прослоек“ в работах не рассматривалось.

В очувствленных пленках PbS имеют место два процесса: захват свободных электронов с последующей рекомбинацией, описанный Шокли–Ридом, и прилипание, описанное Роузом [9]. Представлялось важным определить влияние каждого из них на чувствительность фоторезисторов и определить способы их регулирования.

2. Объекты и методы исследования

Были исследованы структуры, используемые для создания промышленных ФР, производимые по технологиям разных отечественных предприятий. Они представляли собой либо окончательно сформированные изделия (ФР), либо их составные части на разных стадиях формирования ФР–ФЧЭ.

Для оценки чувствительности согласно ГОСТ 17772-89 использовался стенд К54.410 абсолютно черным телом (АЧТ) в качестве источника излучения, а для оценки приборов с временем релаксации $\tau < 10$ мкс — стенд с излучающими диодами на 2.6 и 3 мкм.

3. Экспериментальные результаты

В подавляющем большинстве время τ ФР составляло > 70 мкс, однако часть приборов, изготовленных по технологическим методам 1 и 2, имела τ до 30 мкс, при этом, как оказалось, эти ФР были изготовлены с нарушением технологического регламента, что и привело к уменьшению чувствительности приборов.

Выборочные измерения концентрации основных носителей (концентрации дырок p) по методу Холла в типичных ФЧЭ показывали значения $p \approx 10^{16}$ см $^{-3}$, что примерно в 3 раза превышало теоретически возможное значение (для монокристаллов), и, вероятно, такие значения являются типичными для приборов, отвечающих техническим требованиям.

Приведенная низкочастотная чувствительность (S^*) ФЧЭ с малым значением τ (до 30 мкс) невелика: не более 20–30% от наблюдаемых значений для серийных ФР, а темновые сопротивления превышали 2 МОм, что приводит к ограничению параметров ФР за счет RC-цепочки. Высокое сопротивление связано с малым временем жизни носителей заряда, поэтому можно предположить, что в этих ФЧЭ эффект „прилипания“ носителей заряда (электронов) не наблюдается.

Если расположить ФЧЭ с низким значением времени релаксации (до 70 мкс) в порядке роста их τ , то наблюдается возрастание S^* , близкое к линейному (рис. 1); ФР с τ от 70 до 600 мкс, изготовленные различными способами, имеют практически одинаковые максимальные значения чувствительности S_{max}^* .

Динамика S^* , τ большинства ФЧЭ в результате внешних воздействий позволяет раскрыть особенности связей p с τ и возможности регулирования этих парамет-

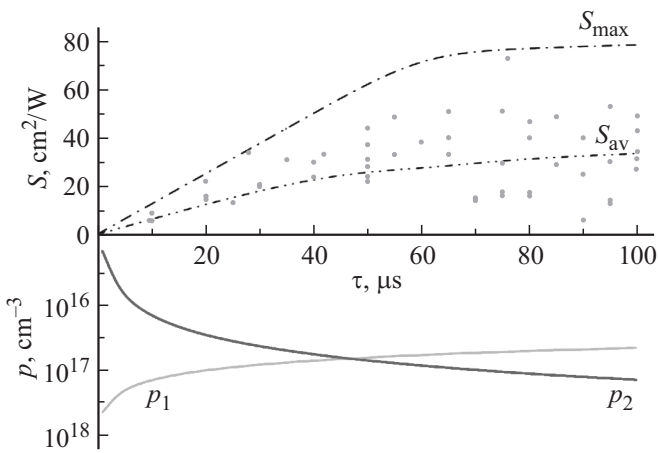


Рис. 1. Динамика изменения значений чувствительности ФЧЭ и концентрации носителей в зависимости от времени релаксации.

ров. Это особенно удобно при использовании методов формирования ФЧЭ 1 и 2, при которых можно избежать процесса прилипания носителей заряда. Термовоздействие в высоком вакууме, описанное Рывкиным [7], было воспроизведено в более широком диапазоне температур путем заключения полностью сформированных ФЧЭ в индивидуальные контейнеры с прозрачным входным окном.

Помимо динамики S^* , τ при „обезгаживании“ оценивались обратимость этого процесса при изменении газовой среды вокруг ФЧЭ после „обезгаживания“ и особенно влияние на этот процесс паров воды (влажности газовой среды).

В результате термообработки ФЧЭ с высокими значениями τ (200–600 мкс), значения τ изменяли до 10 раз (20–60 мкс). При этом их чувствительность при первоначальных значениях 65–20 Вт²/см, как правило, изменялась незначительно (рис. 2). На рис. 2 отмечена линия, к которой стремятся значения приведенной чувствительности и постоянной времени релаксации. Эту линию мы принимаем как предел при полной дегазации ФЧЭ. Используя экспериментальную зависимость, мы получили для выражения (6) значение $C_s = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Важно отметить, что при подаче в контейнер осушенного газа, включая кислород, S^* и τ стабилизировались после охлаждения в течение нескольких часов и сохранялись неизменными длительное время (в течение года и более).

При подаче в контейнер влажного воздуха или просто при помещении в открытую воздушную среду измененные в результате термообработки в вакууме значения параметров в течение часа (иногда до суток) возвращались к первоначальным.

ФЧЭ, изготовленные по методам 3 и 4, также уменьшали значения τ , но эти изменения были гораздо менее заметны — от 20–40% до 2 раз.

Расположив в порядке возрастания τ все исследуемые ФР и ФЧЭ, полученные указанными методами, в том числе с дополнительным нагревом в вакууме, можно получить некие усредненные значения приведенной чувствительности (S_{av}) для каждого поддиапазона значений τ . При этом оказывается, что поведение средних и особенно максимальных значений S_{max} в каждом поддиапазоне постоянно: в диапазоне 400–600 мкс значения S_{max} составляют 70–100 Вт²/см, в диапазоне от 4–5 мкс до 70–100 мкс возрастают с ростом τ по закону, близкому к линейному.

Анализируя экспериментально установленную связь S_{max} с τ , можно предположить, что концентрация свободных носителей тока в выражении (6) состоит из двух составляющих, p_1 и p_2 , первая из которых характеризует ФЧЭ со значением $\tau < 30$ мкс, вторая (p_2) характерна для ФЧЭ с $\tau > 100$ мкс, а ФЧЭ с τ в пределах 30–100 мкс имеют примерно одинаковые концентрации p_1 и p_2 .

Предполагается, что p_1 определяется процессом проникновения кислорода в объем кристаллитов PbS на стадии очувствления, p_2 создается при формировании уровней прилипания, образуя на поверхности кристаллитов некие кислородосодержащие примеси (КСП).

На основании сопоставления экспериментально установленной связи $S_{max}-\tau$ (рис. 2) с расчетной зависимостью p_1 от τ , полученной для монокристаллов PbS (см. [3,4]), была построена зависимость $p_2 = f(\tau)$. Можно заключить, что в реальных выпускаемых промышленностью ФР с $\tau > 70$ мкс наведенная за счет КСП концентрация p_2 является определяющей, поэтому, используя нагрев ФЧЭ в атмосфере газов, не содержащих паров воды, или в вакууме, можно существенно изменять параметры ФР.

Для ФР с доминирующим ГРШ чувствительность (S) и удельная обнаружительная способность (D^*) определяются концентрацией p_1 , т.е. степенью компенсации исходных свободных электронов первичных микрокристал-

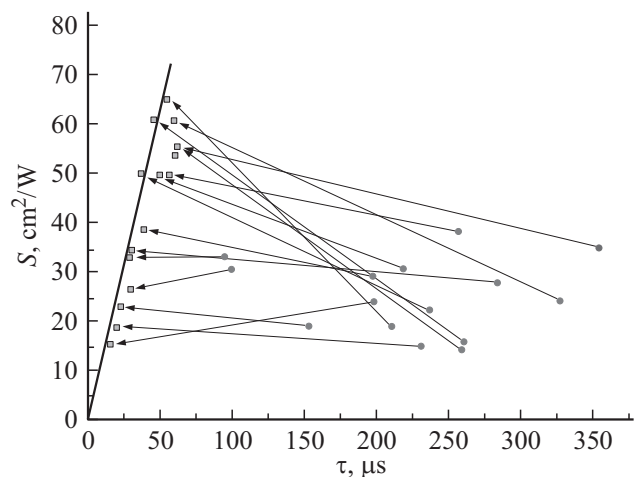


Рис. 2. Динамика изменения значений времени релаксации и чувствительности ФЧЭ при термообработке.

лов PbS. Оптимизация p_1 (ее минимизация) обеспечивается подбором давления кислорода при очувствлении при использовании технологий 1, 2 и 4. В варианте 3 — за счет выбора активатора и его концентрации согласно работе [6]. Этот процесс необратим и перекомпенсация неизбежно приводит к снижению S за счет увеличения концентрации носителей при малом значении τ согласно выражению (6) и росту темновой проводимости ФЧЭ σ_0 .

Избыточный шум, или фликкер-шум, возникает при туннелировании дырок между кристаллитами и в процессе захвата—освобождения носителей внутри кристаллитов [10]. Вероятность процесса тем выше, чем меньше упорядоченность кристаллитов, чем больше их число (в мелкозернистых бескислородных ФЧЭ). При высокотемпературном нагреве (800 К) разупорядоченность кристаллитов велика, велика роль шума типа $1/f^\alpha$. Для ОЭС, работающей на частоте, близкой к 2 кГц, относительная роль шума типа $1/f^\alpha$ мала. Для низких рабочих частот целесообразно использовать низкотемпературные технологии: увеличение размеров кристаллитов уменьшает эффект туннелирования, снижая напряжение шума.

Наведенные в результате формирования КСП значения концентрации p_2 не влияют на низкочастотные значения S и D^* , одновременно увеличивая τ и p . Концентрация p_2 обеспечивает частотное согласование ОЭС с ФР.

При изготовлении ФР по методикам 1, 2 и 4 p_2 создается и регистрируется при низких температурах (300–400 К) совместным воздействием молекул кислорода и воды на частично обедненной серой поверхности кристаллитов ФЧЭ. Если при этом КСП располагаются на внешней (свободной) поверхности кристаллитов, то p_2 регулируется в широких пределах при слабых термовоздействиях и процесс является обратимым.

При изготовлении ФР методами 3 и 4 образование p_2 неизбежно и ее минимизация подразумевает комплекс работ (см. [6]), который сводится к выбору pH раствора, способа подготовки подложки и порядка помещения этих подложек в раствор.

Морфологически p_1 и p_2 зависят от размеров кристаллитов и их взаимного расположения в окончательно сформированном ФЧЭ [11]. Оптимизация общей площади поверхности кристаллитов, на которой расположены КСП, и условия доступа молекул кислорода определяют значения S и D^* .

4. Заключение

Фоточувствительный элемент фоторезистора представляет собой пленку из микрокристаллитов сульфида свинца. Данный материал имеет ширину запрещенной зоны 0.4 эВ и обладает электронным типом проводимости. При проведении технологической операции очувствления молекулы кислорода проникают в объем кристаллитов. Кислород, являющийся изоэлектронной примесью по отношению к PbS, создает акцепторные уровни с

энергией $E_c - E_t = 0.23$ эВ, что приводит к снижению электропроводности микрокристаллитов n -типа исходной пленки и к формированию p -типа проводимости с концентрацией дырок p_1 .

Кроме того, атомы кислорода совместно с молекулами воды при температурах до 300 К формируют на поверхности кристаллитов термически нестабильные образования, содержащие гидроокись свинца, $Pb(OH)_2$, и продукты ее разложения (в первую очередь радикалы OH^-). Эти образования формируют уровни прилипания свободных электронов, расположенные на ~ 0.1 эВ от дна зоны проводимости, и обуславливают p -тип проводимости в межкристаллических прослойках с концентрацией дырок p_2 .

Два описанных процесса изменяют тип проводимости и постоянную времени релаксации фоточувствительного элемента фоторезистора.

Как и в монокристаллических пленках PbS, в ФЧЭ имеет место оже-рекомбинация фотогенерированных пар носителей заряда. Ее интенсивность зависит как от концентрации p_1 , так и от наведенной в результате процессов прилипания концентрации p_2 . При $p_2 > p_1$, что наблюдается в серийных ФР, величина τ линейно связана с p_2 .

Параметры S и D^* ФР с одинаковой толщиной ФЧЭ определяются соотношениями p_1 и p_2 и сформированной ими постоянной времени фоторелаксации τ . Регулируя концентрации p_1 и p_2 в процессе формирования ФЧЭ, можно добиться получения оптимальных электротехнических характеристик ФР и даже частично снизить явление перекомпенсации (когда в результате внедрения кислорода в кристаллиты концентрация акцепторных уровней с энергией $E_c - E_t$ становится больше концентрации свободных электронов), ведущей к росту проводимости и снижению чувствительности. Создание КСП, формирующих концентрацию p_2 , может привести за счет сопутствующего увеличения τ к увеличению чувствительности при низких рабочих частотах.

Относительный рост p_2 обеспечивается уменьшением размеров кристаллитов PbS (при росте совокупной поверхности), например, за счет роста pH раствора при низкотемпературном методе формирования либо за счет повышения влажности воздуха при охлаждении слоя после его нагрева при температуре выше 850 К.

Работа проводилась при поддержке РФФИ, грант № 16-07-00417-а „Управление параметрами и характеристиками фоторезистивных структур на основе халькогенидов свинца“.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [2] T.S. Moss. Proc. Phys. Soc. B, **66** (12), 993 (1953).
- [3] Н.С. Барышев, И.С. Аверьянов. ФТТ, **4** (6), 1525 (1962).

- [4] Н.С. Барышев. *Свойства и применение узкозонных полупроводников* (Казань, УНИПРЕСС, 2000).
- [5] R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **104** (6), 1508 (1956).
- [6] В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская. *Прикл. физика*, № 2, 52 (1999).
- [7] С.М. Рывкин. *ЖТФ*, **22** (12), 1930 (1952).
- [8] Б.Т. Коломиец. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **16** (1), 70 (1952).
- [9] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1966).
- [10] Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, А.И. Попов. *Измерительная техника*, № 2, 37 (2015).
- [11] H.S.H. Mohamed, M. Abdel-Hafiez, B.N. Miroshnikov, A.D. Varinov, I.N. Miroshnikova. *J. Mater. Sci. Semicond. Processing*, **27**, 725 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

Optimization of parameters of PbS-based polycrystalline photoresistors

B.N. Miroshnikov, I.N. Miroshnikova, A.I. Popov

National Research University,
Moscow Power Engineering Institute,
111250 Moscow, Russia
Research Scientist in Nanotechnology
of Microelectronics Institute
of Russian Academy of Science,
119991 Moscow, Russia