

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 537.311.322

О. А. Гудаев, В. К. Малиновский, Э. Э. Пауль

(Новосибирск)

ПЕРЕНОС И РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА
В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЯХ PbS

Представлен широкий спектр экспериментальных результатов по физическим свойствам химически осажденных слоев PbS (температурные зависимости проводимости, подвижности, фоточувствительности, времени жизни неравновесных носителей). Проанализированы эффекты сильного поля, влияние поверхностной рекомбинации, природа шума в пленках PbS. Показано, что основные закономерности переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях PbS аналогичны таковым в ряде других неупорядоченных материалов. На основе перколяционных представлений построена единая модель, описывающая перенос и рекомбинацию носителей заряда.

Введение. Первые фотосопротивления на основе сернистого свинца были разработаны еще в сороковые годы. С тех пор одно- и многокомпонентные фотоприемники, основанные на халькогенидах свинца, нашли широкое применение в различных оптоэлектронных приборах. В настоящее время они по-прежнему остаются одними из наиболее эффективных приборов для регистрации излучения в ближнем и среднем ИК-диапазонах. Изготовление широкоформатных матриц с числом элементов, достигающим нескольких десятков тысяч, предъявляет новые повышенные требования к технологии получения тонких фоточувствительных слоев сернистого свинца. Удовлетворить этим требованиям возможно, лишь опираясь на ясные представления о механизме переноса и рекомбинации носителей заряда в этих материалах.

Один из основных методов получения фоточувствительных пленок PbS — метод химического осаждения слоев из раствора стехиометрического состава. Химически осажденные поликристаллические слои PbS — очень сложный, но интересный объект исследований, постоянно привлекающий внимание ученых и инженеров — разработчиков новых фоточувствительных приборов. Помимо структурной неупорядоченности, эти материалы имеют неоднородный стехиометрический состав, а также большое количество компонентов и фаз, содержащих кислород: PbO, PbSO₄, PbO · PbSO₄ и др. Предполагается, что кислород (или PbO) сосредоточен в основном в прослойках, а в кристаллитах он может создавать лишь акцепторную примесь [1, 2]. Такая сложность объекта исследований приводит к тому, что в пленках PbS могут наблюдаться специфические эффекты, присущие только этому материалу. Однако основные свойства тонких слоев PbS в той или иной степени характерны для многих неупорядоченных материалов. Это температурная зависимость темновой проводимости с плавно изменяющейся энергией активации, температурная зависимость фотопроводимости с максимумом при некоторой температуре, активационная зависимость от температуры времени жизни фотовозбужденных носителей, нелинейное поведение проводимости в сильных полях и др.

Именно с этих позиций будем рассматривать процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в пленках PbS.

Исследованию проводимости и фотопроводимости халькогенидов свинца посвящено огромное количество работ. На разных этапах развития представлений о переносе зарядов в неупорядоченных полупроводниковых материалах исследователи вновь и вновь возвращались к этой проблеме. До сих пор дискутируется вопрос о механизме фотопроводимости пленок солей свинца. Основной причиной возникающих разногласий является глубокая внутренняя взаимосвязь переноса и рекомбинации носителей заряда, наблюдающаяся в этих материалах. Природа этой взаимосвязи до сих пор не получила должного объяснения.

Существует несколько подходов к описанию переноса носителей в PbS [3], однако рождаются все новые модели, объясняющие механизм проводимости и фоточувствительности. Как правило, эти модели предполагают существование барьеров на границах квазинейтральных кристаллитов. Барьеры играют ту или иную, но тем не менее ключевую роль при объяснении переноса зарядов [4]. В некоторых работах предполагается, что прослойки и кристаллиты имеют разный тип проводимости либо что существуют инверсионные каналы другого типа проводимости на границах кристаллитов [5]. Этим каналам приписывается ряд очень специфических свойств. В данной работе, основываясь на анализе широкого круга экспериментальных результатов, нами показано, что основные закономерности переноса и рекомбинации носителей заряда в слоях PbS могут быть объяснены из наиболее общих представлений об неупорядоченном состоянии и аналогичны процессам, проходящим в ряде других аморфных и стеклообразных материалов.

Экспериментальные результаты. Поликристаллические слои PbS получались методом химического осаждения из раствора на кремниевые подложки с подслоем SiO₂. Золотые электроды наносились на подложку до осаждения пленки. Размеры фоточувствительных площадок составляли 50 × 50 мкм, толщина пленок ~0,8 мкм. Образцы имели P-тип проводимости. Концентрация носителей, определенная по эффекту Холла, $-(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, холловская подвижность $\sim 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре.

Оптические свойства монокристаллических образцов PbS подробно изучены в [6]. Значения ширины запрещенной зоны, полученные из оптических измерений: $E_g = 0,41 \text{ эВ}$ при $T = 300 \text{ К}$ и $E_g = 0,307 \text{ эВ}$ при $T = 77 \text{ К}$. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны для PbS оказался довольно большим: $dE_g/dT = 4 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/град}$. Непосредственные измерения коэффициента поглощения поликристаллических пленок PbS затруднены из-за сильного рассеяния и интерференционных эффектов на многослойной структуре, которую представляет собой кремниевая подложка с подслоем SiO₂ и пленкой PbS. Поэтому спектр поглощения полупроводниковой фазы, определяющей фоточувствительность, находился по спектру фотопроводимости [7]. Спектр фотопроводимости пленки PbS приведен на рис. 1. Для величины J_{ph} фототока имеем

$$\frac{J_{\text{ph}}(\lambda, T)}{I(\lambda)} = e\alpha(\lambda, T)\gamma\tau(T)\mu(T)E, \quad (1)$$

$\tau(T)$ — время жизни неравновесных носителей, $\mu(T)$ — подвижность, E — поле, γ — квантовый выход, $I(\lambda)$ — интенсивность падающего света.

При фиксированной температуре

$$\frac{J_{\text{ph}}(\lambda, T)}{I(\lambda)} = \alpha(\lambda)\gamma\text{const}. \quad (2)$$

На рис. 1 приведены зависимости $\alpha(\lambda)\gamma$ от длины волны для разных температур. По зависимостям $\alpha(\lambda)\gamma$ определена ширина запрещенной зоны. При $T = 260 \text{ К}$ $E_g = 0,44 \text{ эВ}$, а при $T = 120 \text{ К}$ $E_g = 0,37 \text{ эВ}$. Температурный ко-

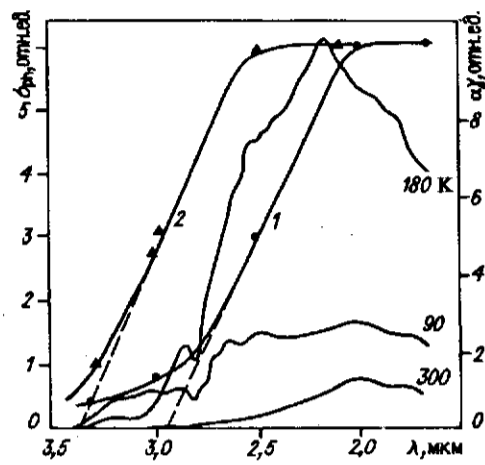


Рис. 1. Спектральные зависимости σ_{ph} (1 — 260, 2 — 120 К) и фотопроводимости при температурах 90, 180 и 300 К пленок PbS

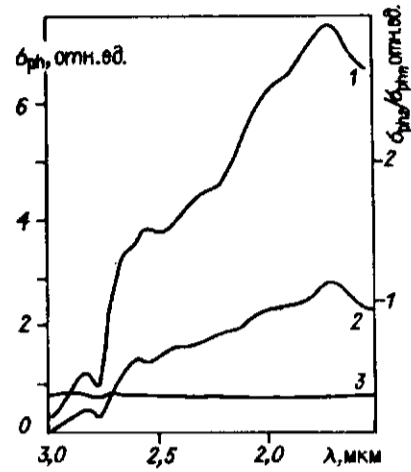


Рис. 2. Спектры фоточувствительности пленок PbS и их отношение, 200 К: 1 — до отжига, 2 — после отжига на воздухе при 80 °С, 8 ч, 3 — отношение спектров 2 и 1

эффицент ширины запрещенной зоны $dE_g/dT = 5 \cdot 10^{-4}$ эВ \cdot К $^{-1}$. Значения E_g и dE_g/dT для пленок с хорошей точностью совпадают с соответствующими значениями для монокристаллов. Это позволяет сделать вывод о том, что за фоточувствительность пленок PbS ответственны кристаллиты с параметрами, близкими к монокристаллу.

Свежеприготовленные пленки PbS очень нестабильны. С течением времени их параметры (чувствительность, темновое сопротивление) могут сильно изменяться. В определенной степени этот процесс моделируется в результате низкотемпературного ($T \leq 100$ °С) отжига образцов [8]. Важно понять, какие же изменения при этом происходят с параметрами пленок PbS. На рис. 2 показаны типичные спектры фоточувствительности пленок PbS до и после низкотемпературного отжига и их отношение. Видно, что при довольно сильном изменении фоточувствительности изменение ее одинаково на всех длинах волн. Отсюда можно сделать вывод о том, что коэффициент поглощения α при отжиге не изменяется. Изменения происходят с произведением параметров $\mu\tau$. Что же вносит определяющий вклад в изменение фотопроводимости: изменение транспортных свойств носителей, которое должно отразиться на темновой проводимости, или изменение времени жизни неравновесных носителей, которое можно измерить независимо? Для выяснения этого вопроса исследовались корреляции темновой проводимости образцов и их фотопроводимости, а также фотопроводимости и времени жизни неравновесных носителей, измеренного по спаду фотопроводимости для партий образцов с большим разбросом фоточувствительности [9]. В итоге обнаружено, что между темновой проводимостью и фотопроводимостью есть прямая корреляция (рис. 3). Образцы с более высокой проводимостью обладают и более высокой фоточувствительностью. Таким образом, для поликристаллических пленок PbS величина фоточувствительности оказывается тесно связанной с транспортными свойствами носителей.

С другой стороны, наблюдается также корреляция фотопроводимости и времени жизни неравновесных носителей (см. рис. 3). Чем больше время жизни неравновесных носителей, тем выше фоточувствительность. Одновременное наблюдение этих двух корреляций для случайной партии образцов возможно лишь в том случае, если существует тесная взаимосвязь транспортных и рекомбинационных свойств носителей в поликристаллических пленках PbS.

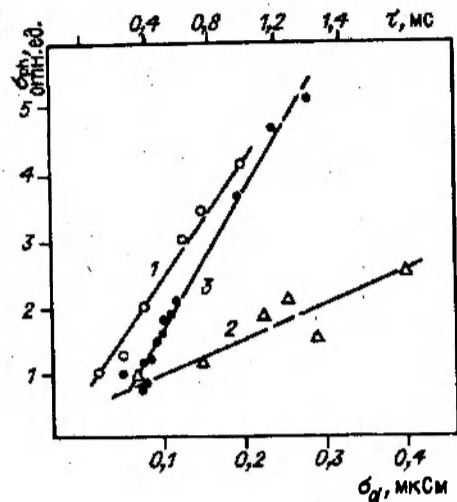


Рис. 3. Взаимосвязь фоточувствительности и темновой проводимости пленок PbS:
1 и 2 — разные партии образцов; 3 — зависимость фоточувствительности от времени жизни неравновесных носителей

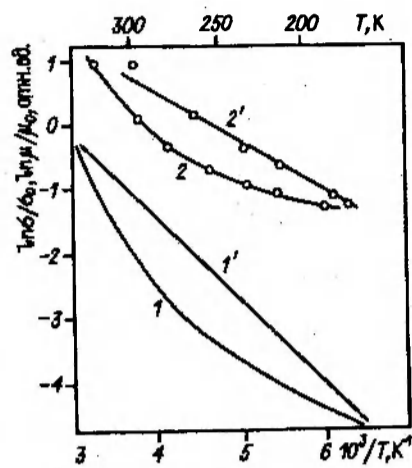


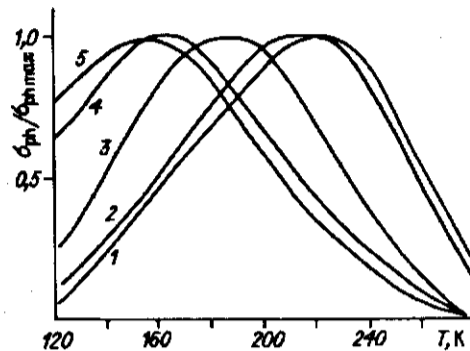
Рис. 4. Зависимость проводимости (1, 1') и подвижности (2, 2') от температуры (1', 2') и обратной температуры (1, 2)

Вид температурной зависимости темновой проводимости пленок PbS показан на рис. 4. В активационных координатах $\sigma(T)$ имеет типичный для неупорядоченных материалов вид. С изменением температуры энергия активации проводимости плавно изменяется. Как правило, это объясняется последовательной сменой механизма переноса зарядов в материале. В связи с этим плавная кривая $\sigma(T)$ экстраполируется несколькими прямолинейными участками с разными энергиями активации, которым приписывается тот или иной смысл. Однако, как оказалось, во всем исследованном температурном диапазоне (80—350 К) температурная зависимость проводимости пленок PbS подчиняется одному единственному, но не активационному закону, а так называемому обратному закону Аррениуса: $\sigma = \sigma_0 \exp(T/T_0)$, T_0 — параметр ($T_0 = 35$ К для пленок PbS) [10]. Такое поведение проводимости пленок PbS не является исключительным. Как показали дальнейшие исследования проводимости, во всяком случае более двадцати неупорядоченных материалов различной природы (аморфные, стекла, поликристаллы, твердые растворы, композиты и т. д.) в широком температурном диапазоне описываются этим законом [11]. Можно предположить, что во всем исследованном температурном диапазоне проводимость пленок PbS объясняется единственным механизмом переноса зарядов, который связан с наиболее общими свойствами неупорядоченного состояния.

Измерения эффекта Холла показали, что в широком диапазоне температур (90—300 К) концентрация носителей заряда — дырок — практически не зависит от температуры, т. е. температурная зависимость проводимости обусловлена в основном температурной зависимостью подвижности носителей заряда (см. рис. 4).

Температурная зависимость фотопроводимости σ_{ph} пленок PbS также имеет типичный для ряда неупорядоченных материалов (например, халькогенидных стекол [12]) вид кривой с максимумом при некоторой температуре [13]. Вид температурной зависимости фотопроводимости определяется температурной зависимостью $\mu(T)$ (см. рис. 3), а также температурными зависимостями $\alpha(T)$ (см. рис. 1) и $\tau(T)$. Температурная зависимость коэффициента поглощения сильно влияет на температурную зависимость фотопроводимости в области края фундаментального поглощения. Для длин волн в области края поглощения положение максимума кривой $\sigma_{ph}(T)$ сильно зависит от длины

Рис. 5. Температурная зависимость фотопроводимости на разных длинах волн (мкм):
1 - 1,5; 2 - 2,0; 3 - 2,5; 4 - 2,8; 5 - 2,95



волны света (рис. 5). Далеко от края собственного поглощения температурные изменения α невелики, их можно не учитывать, и вид кривой $\sigma_{ph}(T)$ практически не зависит от длины волны света. Вид кривой $\sigma_{ph}(T)$ зависит от интенсивности света, при которой производится измерения (рис. 6). С ростом интенсив-

температуре время жизни зависит от интенсивности света (рис. 8). Причем если при высоких температурах эта зависимость очень слабая, то при низких становится близкой к закону $\tau \sim I^{-1}$ для достаточно больших I .

Обсуждение. Перенос носителей заряда. По-видимому, наиболее существенным фактом, требующим объяснения при обсуждении переноса зарядов в слоях PbS, является то, что температурная зависимость темновой про-

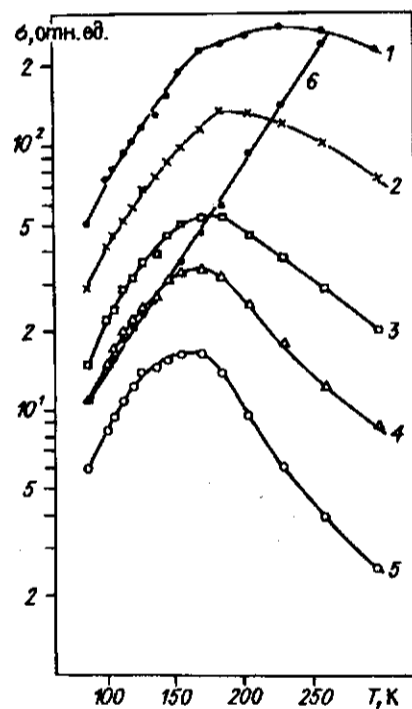


Рис. 6. Температурная зависимость темновой (σ) и фотопроводимостей (950 нм) при интенсивностях:

1 - I_0 , 2 - $3,54 \cdot 10^{-1} I_0$, 3 - $9,2 \cdot 10^{-2} I_0$, 4 - $4 \cdot 10^{-2} I_0$, 5 - $1,4 \cdot 10^{-2} I_0$

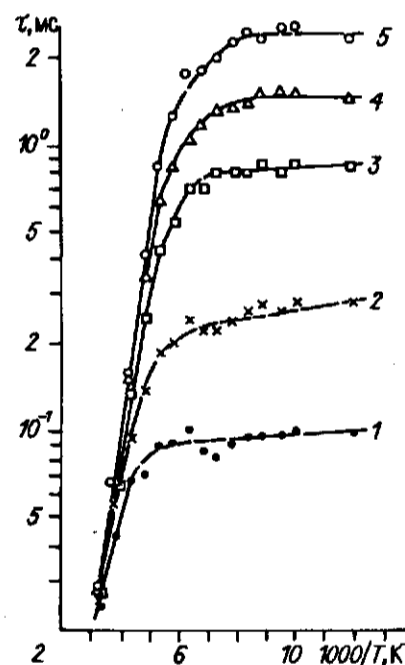


Рис. 7. Температурная зависимость времени жизни фотовозбужденных носителей при интенсивностях:

1 - I_0 , 2 - $3,54 \cdot 10^{-1} I_0$, 3 - $9,2 \cdot 10^{-2} I_0$, 4 - $4 \cdot 10^{-2} I_0$, 5 - $1,4 \cdot 10^{-2} I_0$

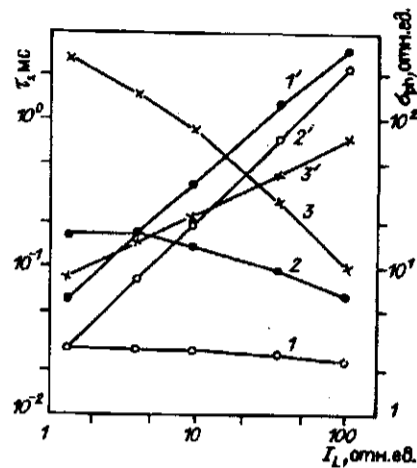


Рис. 8. Зависимость от интенсивности света времени жизни неравновесных носителей (1—3) и фотопроводимости (1'—3'): 1, 1' — 300, 2, 2' — 230, 3, 3' — 84 К

проводимости описывается не активационным, а обратным законом Аррениуса. Как уже отмечалось, этот закон справедлив для большой группы неупорядоченных материалов различной природы. Модель, описывающая механизм переноса зарядов, приводящий к обратному закону Аррениуса для проводимости, изложена нами в [10, 11]. Суть ее состоит в следующем. Чтобы объяснить наблюдающиеся закономерности в переносе зарядов, необходимо

учесть наличие сильных (возможно, экспоненциально сильных) пространственных флуктуаций подвижности носителей заряда, а также краев разрешенных зон, характерных для неупорядоченных веществ. Наиболее общей причиной таких флуктуаций является структурная неупорядоченность материала. Однако применительно к пленкам PbS существенный вклад вносят также флуктуации состава. Относительно низкоомные области, соответствующие PbS, перемежаются участками, содержащими окислы. Эти участки имеют значительно большую ширину запрещенной зоны и существенно меньшую подвижность носителей заряда. При усреднении по всем пространственным конфигурациям локальный характер флуктуаций потенциала сглаживается и остается не зависящая от координат плотность состояний, отличная от нуля во всех точках, до которых доходят края искривленных зон. Так возникают хвосты плотности состояний (рис. 9). Однако отметим, что при таком усреднении перемешанными оказываются состояния, соответствующие пространственным областям, обладающим совершенно разной подвижностью носителей заряда. С другой стороны, понятно, что области с высокой и низкой подвижностями вносят совершенно разный вклад в суммарную проводимость. Линии тока обходят высокоомные области, т. е. области с очень низкой подвижностью носителей заряда. В то же время в суммарную плотность состояний в области хвоста и соответственно в интеграл проводимости такие области могут внести определяющий вклад. Это обстоятельство необходимо учесть при вычислении интеграла проводимости.

Важным при рассмотрении задачи о переносе носителей заряда в неупорядоченных материалах является вопрос о том, на каких масштабах флуктуации свойств материала оказывают наиболее сильное влияние на проводимость. По-видимому, определяющими в задаче о переносе носителей в неупорядоченных материалах оказываются флуктуации на масштабах 10^{-7} — 10^{-6} см. Наиболее общей причиной этого является тот факт, что именно до этих размеров твердое тело сохраняет свои нормальные предельные свойства, т. е. свойства, характерные для массивного образца. При дальнейшем уменьшении размеров кристалла большинство его

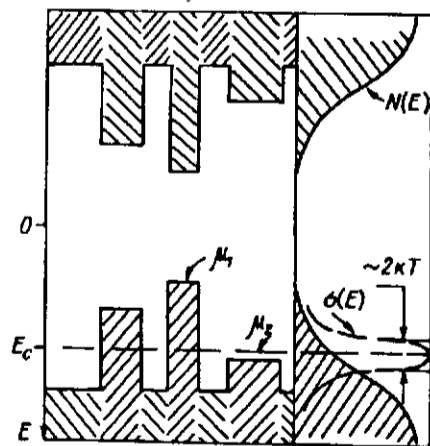


Рис. 9. Схематическая зонная диаграмма неупорядоченного полупроводника

свойств: температура плавления, растворимость, параметр ячейки, прочность и т. д. — претерпевают резкие изменения [14]. Одним из важных параметров неупорядоченного вещества является радиус корреляции структуры. Непосредственные измерения радиуса корреляции структуры ряда стекол и аморфных материалов методом комбинационного рассеяния света дали величину $\sim 10^{-7}$ см [15].

Принципиально важным для понимания законов, определяющих перенос зарядов в неупорядоченных веществах, является тот факт, что имеет место корреляция между транспортными свойствами носителей и энергетикой электронных состояний твердых тел, т. е. между пространственными флуктуациями подвижности и ширины запрещенной зоны локальных относительно упорядоченных областей. На наличие такой корреляции указывали многие исследователи [16]. Величина запрещенной зоны E_g непосредственно зависит от прочности химической связи. Это же обстоятельство оказывается определяющим и для переноса носителей заряда. При этом областям с более узкой запрещенной зоной соответствует более высокая подвижность и наоборот. При усреднении по пространственным конфигурациям участки с наиболее высокой подвижностью вносят вклад в наиболее глубокие части хвостов зон. При движении по хвосту плотности вверх к краю невозмущенной зоны плотность состояний быстро увеличивается за счет добавления областей с большей шириной запрещенной зоны и соответственно с меньшей подвижностью носителей заряда. Применительно к пленкам PbS следует отметить, что помимо общих причин, приводящих к скоррелированным флуктуациям ширины запрещенной зоны и подвижности, флуктуации химического состава образцов приводят к тому, что сравнительно стехиометричные области, соответствующие PbS, перемежаются участками, содержащими окислы и соответственно более низкоомными и с меньшей подвижностью.

Исходя из вышеизложенного, рассмотрим задачу о переносе зарядов в материале с экспоненциально сильными пространственными флуктуациями подвижности носителей заряда, скоррелированными с флуктуациями ширины запрещенной зоны.

Представим проводимость материала в виде

$$\sigma = e \int N(E) \mu(E) f(E) [1 - f(E)] dE. \quad (3)$$

Будем рассматривать невырожденный случай, когда функция Ферми — Дирака $f \ll 1$, т. е.

$$f(E) = \exp[-(E - E_F)/kT]. \quad (4)$$

Примем, что плотность состояний в области хвостов зон экспоненциально спадает в глубь запрещенной зоны. Вблизи валентной зоны (см. рис. 3)

$$N(E) = N_v \exp[-(E_v - E)/kT_0], \quad (5)$$

T_0 — параметр, E_v — энергия потолка валентной зоны.

Проводимость среды с экспоненциально сильными флуктуациями подвижности будет определяться носителями заряда с энергией вблизи уровня протекания, соответствующего возникновению критического проводящего кластера. При меньших энергиях (области с наиболее узкой запрещенной зоной) зоны высокой проводимости (большие подвижности) не образуют бесконечного кластера. При больших энергиях (области с большей шириной запрещенной зоны) бесконечные кластеры шунтируются критическим как наиболее низкоомным из бесконечных кластеров. Это обусловлено тем, что участкам с большей шириной запрещенной зоны (лежат выше в хвосте плотности состояний), как отмечалось, соответствует меньшая подвижность. Таким образом, в проводимость сильно неупорядоченного материала эффективный вклад вносят лишь носители, расположенные в узком энергетическом интервале $\sim kT$ вблизи уровня протекания E_c . Более глубокие участки хвоста

плотности состояний $N(E)$ соответствуют пространственным областям с высокой подвижностью, но их недостаточно для возникновения тока. Более высокие участки хвоста плотности образуются за счет последовательного добавления с ростом энергии областей с меньшими подвижностями, т. е. более высокоомных, и поэтому они шунтируются критическим кластером как более проводящим. Таким образом, интеграл (3) мы должны ограничить как снизу, так и сверху интервалом $E_c - \Delta E \leq E \leq E_c + \Delta E$:

$$\sigma = e \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} N(E) \mu f(E) dE, \quad \Delta E \approx kT. \quad (6)$$

Будем считать, что подвижность μ в узком интервале энергий $\sim kT$ не зависит от E , $\mu = \mu_c = \text{const}$. При сравнении результатов расчета с экспериментом видно, что параметр T_0 в (5), как правило, < 100 К, в то время как для всех перечисленных выше материалов эксперименты проведены при температурах, более высоких, чем T_0 , т. е. $T/T_0 > 1$. В связи с этим в первом приближении можно пренебречь более слабой экспонентой $f(E)$ по сравнению $N(E)$ в узком интервале $E_c \pm kT$, $f(E) = c$. С учетом изложенного вместо (6) получим

$$\sigma = e c \mu_c \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} N(E) dE. \quad (7)$$

Интегрируя (7), получим

$$\sigma = e c \mu_c N_c k T_0 \exp[(E_c - E_0)/kT_0] \text{Sh}(T/T_0) \quad (8)$$

или

$$\sigma = e c \mu_c N(E_c) \text{Sh}(T/T_0). \quad (9)$$

При $T/T_0 > 1$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T/T_0). \quad (10)$$

Выражение (10) есть не что иное, как обратный закон Аррениуса для проводимости сильно неоднородных сред.

Обратный закон Аррениуса давно известен для температурной зависимости интенсивности фотолюминесценции ряда неупорядоченных материалов, в частности для аморфного кремния и халькогенидов [17]. Типичные значения параметра T_0 здесь того же порядка, что и для $\sigma(T)$, $T_0 < 100$ К. Эти результаты указывают на то, что дрейф заряженных носителей и их рекомбинация в неупорядоченном твердом теле являются тесно взаимосвязанными процессами.

Важным в задаче о переносе и рекомбинации носителей заряда является вопрос о характерном размере хвостов плотности состояний вблизи краев разрешенных зон. Согласно изложенной модели, параметр T_0 прямо характеризует величину хвоста плотности состояний вблизи краев зон. Это является следствием того, что интервал вблизи уровня протекания, носители в пределах которого вносят существенный вклад в проводимость, мы приняли равным kT . Вообще говоря, этот вопрос следует обсудить более внимательно. Рассмотрим поведение носителя, термически возбужденного на некоторый уровень $E_c - \Delta E$. У него есть две возможности: рекомбинировать обратно с некоторым характерным временем рекомбинации τ_r и дополнительно термически активироваться на уровень протекания и участвовать в дрейфе. Вероятность такой дополнительной активации равна

$$W = \nu_0 \exp(-\Delta E/kT). \quad (11)$$

Приравнивая эту вероятность τ_R^{-1} , найдем тот интервал энергий, в пределах которого носители участвуют в термически активированных прыжках по уровню протекания:

$$\begin{aligned}\tau_R^{-1} &= \nu_0 \exp(-\Delta E/kT), \\ \Delta E &= kT \ln(\nu_0 \tau_R).\end{aligned}\quad (12)$$

В выражении для проводимости σ (10) ($\Delta E > kT_0$) получаем

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT_0}\right) = \sigma_0 \exp\left[\frac{kT \ln(\nu_0 \tau_R)}{kT_0}\right] = \sigma_0 \exp(T/T^*), \quad (13)$$

где

$$T^* = T_0 / \ln(\nu_0 \tau_R)$$

или

$$T_0 = T^* \ln(\nu_0 \tau_R). \quad (14)$$

В эксперименте определяем величину T^* . Характерная фононная частота $\nu_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а τ_R в зависимости от типа рекомбинации может лежать в широких пределах $10^{-6} - 10^{-11} \text{ с}$. Следует ожидать, что определяющим в данном случае будет канал безызлучательной рекомбинации $\tau_R \sim 10^{-10} \text{ с}$. В таком случае $\ln(\nu_0 \tau_R) \approx 7$. Таким образом, хвосты плотности состояний могут быть в несколько раз больше, чем определяемый в эксперименте параметр T^* . Необходимо, однако, отметить, что не следует ожидать, что хвосты плотности состояний, определяемые по проводимости, должны быть равны хвостам плотности состояний, определяемым в оптическом эксперименте, в частности, по краю Урбаха. Причиной такого отличия может быть то, что основную роль в поглощении играют симметричные (т. е. электростатические) флуктуации, в то время как пространственные флуктуации подвижности связаны, прежде всего, с несимметричными (т. е. упругими) флуктуациями.

Нелинейные эффекты в сильных полях. Измерения температурной зависимости проводимости, представленные выше, проводились в области линейности вольт-амперной характеристики (ВАХ) образцов. Однако в полях $E > 10^3 \text{ В/см}$ ВАХ поликристаллических пленок PbS, как правило, становятся нелинейными. Причин может быть две: во-первых, нелинейные эффекты в контактах Au—PbS [18] и, во-вторых, нелинейные эффекты, связанные с неоднородностями потенциала в объеме самой пленки [9]. Оказалось, что для конкретных образцов пленок PbS возможны как те, так и другие эффекты. Не всегда качество приготовления контактов обеспечивает омический контакт Au—PbS. Удобным методом контроля качества контактов фоточувствительных слоев PbS оказался метод оптического зонда [18]. Оптический зонд диаметром 2 мкм сканирует образец с шагом 2,5 мкм. В итоге на экране дисплея получается картина распределения фоточувствительности по площади пленки. Если вблизи контактов наблюдаются скачки потенциала, они проявляются в виде скачков фоточувствительности. На рис. 10 приведено сечение распределения фоточувствительности по площади пленки в двух случаях: омического контакта и контакта с барьером типа Шоттки. Характерный размер скачка потенциала у контакта, т. е. размер области обеднения, порядка диффузионной длины носителей $L_D = (D\tau)^{1/2}$ ($D = \mu kT/e$) и для PbS составляет $\sim 1 - 5 \text{ мкм}$, что соответствует наблюдаемым величинам.

Однако нелинейное поведение ВАХ пленок PbS наблюдается также и на образцах с омическими контактами (рис. 11). В области нелинейности проводимость изменяется в соответствии с законом $\sigma = \sigma_0 \exp(\beta E^{1/2})$.

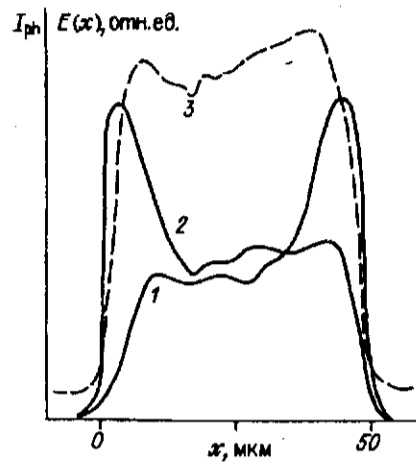


Рис. 10. Сечение распределения фотоотклика по площади пленки PbS:

1, 2 — при наличии барьера типа Шоттки, 1 — + справа, 2 — + слева, 3 — без потенциальных барьеров у контактов

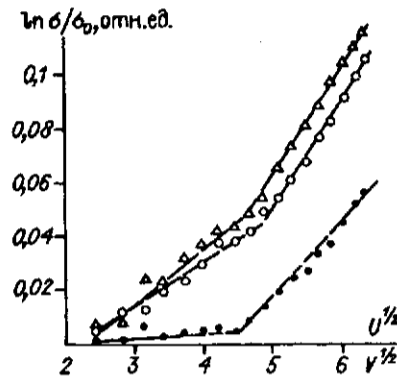


Рис. 11. Зависимость проводимости пленок PbS от приложенного напряжения

В работе [19] рассмотрена проводимость неоднородной среды в сильном электрическом поле в рамках перколяционной модели. Нелинейное поведение тока в данном случае связано с нелинейными эффектами на неоднородностях потенциала в объеме самой пленки. С ростом поля проводимость меняется по закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{(ceEaV_0)^{1/1+\nu}}{kT}, \quad (15)$$

где σ_0 — омическая проводимость, c — численный коэффициент, $c = 0,25$, a — характерный пространственный масштаб неоднородности потенциала, V_0 — амплитуда случайных колебаний потенциала. Так как $\nu \approx 1$ [20], то

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{\alpha E^{1/2}}{kT}, \quad \alpha = \left(\frac{eaV_0}{4} \right)^{1/2}. \quad (16)$$

Форма ВАХ (см. рис. 11) хорошо подчиняется закону (16). На некоторых образцах наблюдается два линейных участка на кривой $\ln \sigma \sim U^{1/2}$. Величины (α/kT) для разных образцов лежат в интервале $(2,5 + 4,5) \cdot 10^{-3} (\text{см/В})^{1/2}$. Согласно (16) угол наклона кривой $\ln \sigma \sim U^{1/2}$ должен возрастать с уменьшением температуры обратно пропорционально температуре образца. При изменении температуры от 293 до 80 К $1/T$ возросло в 3,5 раза, а угол наклона $\sigma(U)$ — в 4 раза. Это можно считать неплохим согласием с моделью.

Поведение проводимости в сильных полях позволяет согласно (16) оценить характерный пространственный масштаб флуктуаций потенциала в пленках PbS, играющий важную роль в проводимости этих материалов. Величина α определяется двумя параметрами, характеризующими пространственный и энергетический масштабы неоднородности. Амплитуду случайных колебаний потенциала можно оценить сверху и снизу. Во-первых, она должна быть больше kT (0,026 эВ), во-вторых, меньше полуширины запрещенной зоны 0,2 эВ (293 К). Можно также предполагать, что V_0 не должно сильно отличаться от энергии активации темновой проводимости E_σ . Вблизи комнатной температуры E_σ для разных образцов оказалась равной 0,08—0,12 эВ. Оценка глубины залегания уровня Ферми для дырок дает величину $\sim 0,1$ эВ. Возьмем для оценки $V_0 \approx 0,04 + 0,1$ эВ. Тогда для a получим $a \approx 4 + 10$ нм.

Проводимость сильно неоднородной среды определяется проводимостью бесконечного проводящего кластера, соответствующего порогу протекания. Сопротивление же бесконечного кластера определяется наиболее высокоомными его участками. Бесконечный кластер образует некоторую сетку с характерным масштабом или периодом L_0 — радиусом корреляции бесконечного кластера ($L_0 > a$). Согласно теории протекания, радиус корреляции равен

$$L_0 = a \left(\frac{V_0}{V_{\max} - V_c} \right)^{\nu}, \quad (17)$$

V_c — уровень протекания. Нас интересует $V_{\max} = V_c + kT$, т. е.

$$L_0 \approx a \left(\frac{V_0}{kT} \right)^{\nu}. \quad (18)$$

Подставив для оценки $a \approx 6$ нм, $V_0 = 0,08$ эВ, $T = 293$ К, получим $L_0 \approx 20$ нм. Чтобы понять, чему соответствует этот масштаб, оценим длину Дебая в этих пленках:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 \rho} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

Здесь $\epsilon = 175$ [6], $T = 293$ К, $\rho = (1 + 3) \cdot 10^{17}$ см⁻³. Получим $L_D = 30$ нм. Таким образом, радиус корреляции бесконечного кластера одного порядка с дебаевской длиной. Это не случайно. Величина L_0 является средним расстоянием между теми барьерами, которые определяют проводимость бесконечного кластера. Поэтому внешнее приложенное поле должно падать, прежде всего, на них. С другой стороны, радиус Дебая определяет тот минимальный пространственный масштаб, на котором может перераспределиться внешнее поле.

Полученные оценки характерного масштаба флуктуаций потенциала и радиуса корреляции перколяционного кластера в пленках PbS согласуются с приведенными выше общими соображениями об определяющей роли флуктуаций параметров на нанометровых масштабах в неупорядоченных материалах.

Рекомбинация носителей заряда. В эксперименте обнаружена корреляция транспортных свойств и рекомбинации носителей заряда в пленках PbS (см. рис. 3). Кроме того, то обстоятельство, что фоточувствительность пленок PbS возрастает с ростом их темновой проводимости, не согласуется с классическими представлениями о переносе зарядов в поликристаллических пленках. Такие корреляции легко, однако, объяснить в рамках перколяционных представлений. Согласно теории протекания [20], электропроводность сильно неоднородных систем определяется электропроводностью тех элементов, которые впервые создают бесконечный кластер, т. е. некоторой критической подсеткой

$$\sigma(\xi_c) = \sigma_0 \exp(-\xi_c), \quad (20)$$

где параметр ξ характеризует локальную удельную электропроводность среды с экспоненциальной неоднородностью проводимости

$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp(-\xi(r)), \quad (21)$$

$\xi_0 \leq \xi \leq \xi_0$, ξ_c — пороговое значение параметра ξ , соответствующее порогу протекания κ_c . При равномерном распределении параметра ξ в интервале $[-\xi_0, \xi_0]$ порог протекания определяется выражением

$$\kappa_c = \frac{\xi_0 + \xi_c}{2\xi_0} \quad (22)$$

и характеризует долю участков с проводимостью выше пороговой. Для простой кубической решетки $\kappa_c = 0,25$, тогда $\xi_c = -\xi_0/2$. Следовательно, эффективная электропроводность среды с сильной локальной неоднородностью проводимости имеет вид

$$\sigma(\xi_c) = \sigma_0 \exp(\xi_0/2), \quad (23)$$

где ξ_0 характеризует степень разброса сопротивлений отдельных участков. Если модуляция проводимости обусловлена модуляцией потенциала, то $\xi_0 = V_0/2kT$, где V_0 — амплитуда случайных флуктуаций потенциала, или

$$\sigma = \sigma_0 \exp(V_0/4kT). \quad (24)$$

Таким образом, с ростом амплитуды случайных флуктуаций потенциала проводимость увеличивается. Этот же вывод следует из полученного выше выражения (8) для темновой проводимости неупорядоченных материалов. Действительно, параметр T_0 , характеризующий хвост плотности состояний, тем больше, чем больше амплитуда случайных флуктуаций потенциала V_0 , т. е. $T_0 \sim V_0$. При $(E_v - E_c) > kT$ чем больше T_0 (или V_0), тем больше проводимость σ .

Высокая фоточувствительность пленок PbS по сравнению с монокристаллами объясняется, прежде всего, увеличением времени жизни фотовозбужденных носителей. Так, при $T = 300$ К для монокристаллов характерное время рекомбинации $\tau \approx 10^{-5}$ с, а для пленок $\tau \approx 10^{-4}$ с. Увеличение времени жизни неравновесных носителей происходит за счет рекомбинационных барьеров [21]. Наличие рекомбинационных барьеров приводит также к активационной зависимости τ от T (см. рис. 7):

$$\tau = \tau_0 \exp(V_r/kT). \quad (25)$$

Амплитуда рекомбинационных барьеров, очевидно, тем выше, чем больше амплитуда флуктуаций потенциального рельефа, т. е. $V_r = \gamma V_0$ ($\gamma < 1$). Таким образом, увеличение амплитуды случайных флуктуаций краев зон, с одной стороны, приводит к росту темновой проводимости, а с другой — к увеличению времени жизни неравновесных носителей, т. е. фоточувствительности.

Температурная зависимость фотопроводимости поликристаллических пленок PbS имеет типичный для ряда неупорядоченных материалов вид (см. рис. 6). Для стеклообразных халькогенидов мышьяка появление максимума на кривой $\sigma_{ph}(T)$ объясняется тем, что при температуре, соответствующей максимуму, концентрация темновых носителей равна, а при дальнейшем уменьшении T будет меньше концентрации фотовозбужденных носителей [12]. При этом рекомбинация становится биполярной, а фотопроводимость уменьшается из-за уменьшения эффективной подвижности. Положение максимума $\sigma_{ph}(T)$, следовательно, должно соответствовать температурной зависимости темновой проводимости. Согласно рис. 6, в пленках PbS это не так. Кроме того, в пленках PbS основное изменение темновой проводимости обусловлено изменением подвижности, а не концентрации носителей заряда (см. рис. 4), поэтому при изменении температуры соотношение концентраций существенно не изменяется. На рис. 12 представлены температурные зависимости темновой $\sigma_d(T)$, фотопроводимости $\sigma_{ph}(T)$ и времени жизни неравновесных носителей $\tau(T)$. Приведенный результат убедительно показывает, что в области высоких температур нарастание $\sigma_{ph}(T)$ обусловлено в основном активационной зависимостью времени жизни $\tau(T)$, а спад при низких температурах связан с изменением эффективной подвижности $\mu(T)$, так как $\tau(T) \approx \text{const}$ для низких температур. Температурная зависимость темновой проводимости имеет неактивационный характер, тем не менее при заданной температуре можно определить текущие значения энергий активации E_d , E_{ph} , E_r . Для 300 К $E_{ph} = 0,059 + 0,068$ эВ, $E_d = -0,08$ эВ, $E_r = 0,14$ эВ. При этом с хорошей точ-

Рис. 12. Температурная зависимость фотопроводимости σ_{ph} , времени жизни неравновесных носителей τ и темновой проводимости σ_d

ностью выполняется соотношение

$$E_{ph} = E_d + E_c, \quad (26)$$

ранее обнаруженное в [5].

Активационная зависимость времени жизни фотовозбужденных носителей от температуры, как отмечалось, связана с наличием рекомбинационных барьеров в неупорядоченных материалах (25). В области более низких температур время жизни слабо зависит от температуры. Это, видимо, объясняется тем, что при низких температурах определяющей становится подбарьерная туннельная рекомбинация, имеющая слабую температурную зависимость.

В области низких температур время жизни неравновесных носителей начинает сильно зависеть от интенсивности света. Так, при высоких интенсивностях эта зависимость стремится к $\tau \sim I^{-1}$ (см. рис. 8).

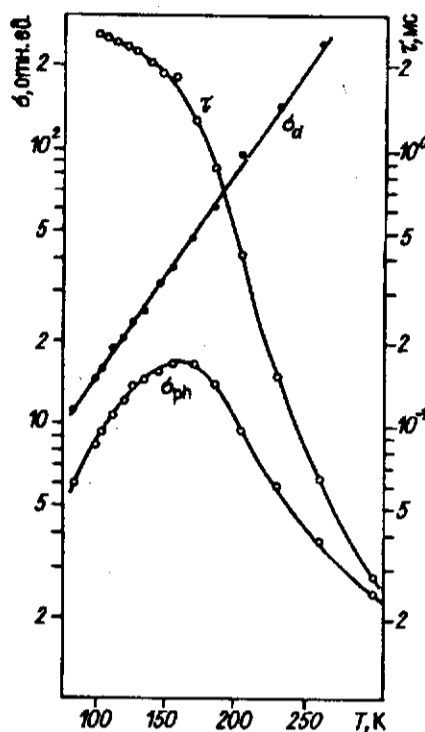
Рассмотрим причины, приводящие к сильной зависимости τ от I . Согласно развитым представлениям, перенос заряда в неупорядоченных материалах происходит по состояниям в области экспоненциального хвоста плотности состояний вблизи края зоны (5). Перенос осуществляется в интервале $\pm kT$ вблизи уровня протекания E_c . Пока концентрация фотовозбужденных носителей $\Delta\rho = \alpha\gamma I\tau$ много меньше плотности состояний $N(E_c)$ на уровне протекания, время жизни τ не зависит от интенсивности света. Однако если концентрация фотоносителей станет порядка $N(E_c)$, заполнение носителями хвоста плотности состояний начнет ограничивать рост фотопроводимости. Для пленок PbS величина $T_0 = 35$ К, поэтому уже при $E_v - E_c \approx 0,01$ эВ $N(E_c)/N(E_v) \approx 10^{-2}$, т. е. при $N(E_v) \approx 10^{19}$ см $^{-3}$ получим $N(E_c) = 10^{17}$ см $^{-3}$, что сравнимо с концентрацией равновесных носителей. Зависимость τ от интенсивности для этого случая можно найти из условия

$$\Delta\rho \approx N(E_c), \quad (27)$$

$$\tau = \frac{N_v}{\alpha\gamma I} \exp[-(E_v - E_c)/kT_0].$$

При достаточно больших интенсивностях время жизни обратно пропорционально интенсивности. Дальнейший рост фотопроводимости (при интенсивностях, когда $\tau \sim I^{-1}$) обязан зависимости от интенсивности света эффективной подвижности носителей заряда.

Таким образом, влияние уровня светового воздействия на темп рекомбинации неравновесных носителей связано с особенностями переноса зарядов по состояниям в области хвоста плотности состояний. Экспоненциальный спад хвоста плотности состояний способствует тому, что можно получить концентрацию фотовозбужденных носителей $\Delta\rho$ на уровне протекания E_c , сравнимую с $N(E_c)$. Это приводит к уменьшению времени жизни фотовозбужденных носителей.



Влияние поверхностной рекомбинации на время жизни носителей. Ловушечные состояния на границе раздела пленка — подложка могут сильно влиять на темп рекомбинации неравновесных носителей заряда [22]. На рис. 13 приведены температурные зависимости времени жизни фото- и темновой проводимостей для двух образцов, отличающихся технологией подготовки подложки перед осаждением слоя PbS. В первом случае имеем обычные зависимости $\sigma_{ph}(T)$, $\sigma_d(T)$ и $\tau(T)$. Во втором случае с понижением температуры $\tau(T)$ увеличивается медленнее, $\sigma_d(T)$ уменьшается быстрее и $\sigma_{ph}(T)$ также имеет несколько иной вид.

Так как образцы первого и второго вида отличаются лишь технологией подготовки подложки перед осаждением фоточувствительного слоя, объемные свойства пленок не должны сильно отличаться. Напротив, границы раздела подложка — PbS могут отличаться сильно. Время жизни неравновесных носителей при наличии канала поверхностной рекомбинации τ , определяется наиболее быстрым из них:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_s^{-1}, \quad (28)$$

τ_0 определяется рекомбинацией в объеме. При $\tau_s \ll \tau_0$ $\tau \approx \tau_s$.

При возбуждении образцов второго типа импульсами света наблюдаются эффекты, обусловленные накоплением заряда на границе раздела подложка — пленка, особенно заметные при понижении температуры. Таким образом, более быстрое уменьшение темновой проводимости с понижением температуры связано с захватом носителей на поверхностные состояния. Вид температурной зависимости $\sigma_{ph}(T)$ образцов второго типа хорошо объясняется

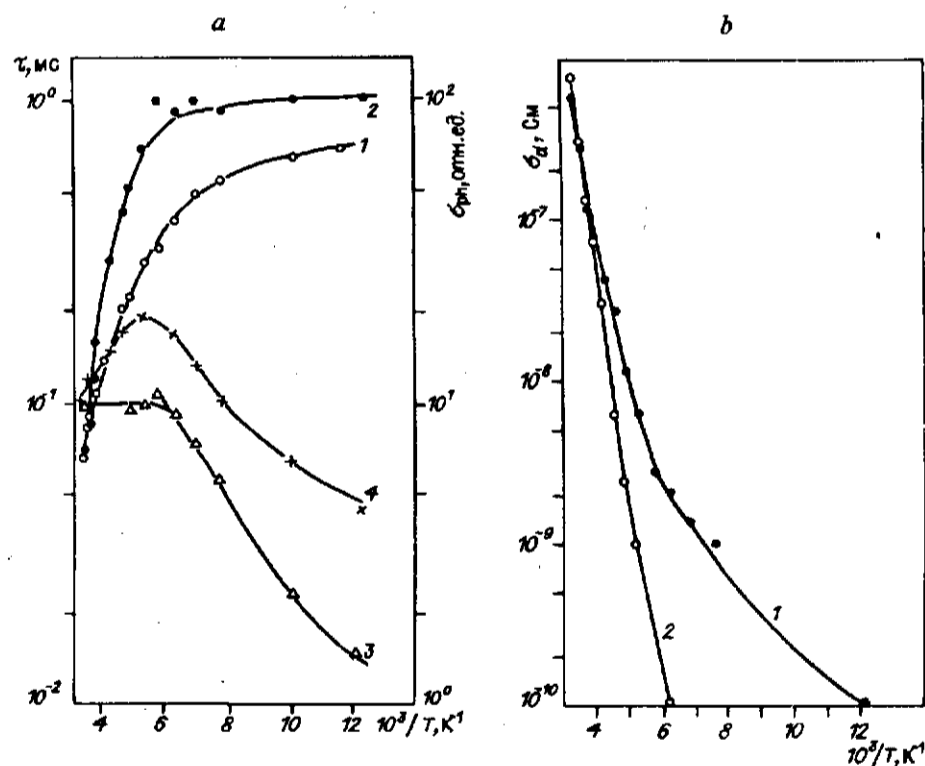


Рис. 13. Температурные зависимости фотопроводимости (3, 4) и времени жизни неравновесных носителей (1, 2) образцов PbS при наличии (1, 3) и отсутствии (2, 4) поверхностной рекомбинации (а); температурные зависимости темновой проводимости при наличии (2) и отсутствии (1) поверхностной рекомбинации (б)

в рамках изложенных представлений о суперпозиции температурных зависимостей $\mu(T) \sim \sigma_d(T)$ и $\tau(T)$ (см. рис. 12). Так как $\tau(T)$ с уменьшением T растет медленнее, а $\mu(T)$, напротив, падает быстрее, максимум на кривой $\sigma_{ph}(T)$ может не наблюдаться.

Влияние эксклюзии носителей заряда на время рекомбинации. Эксклюзия — явление, возникающее в полупроводниках с неинжектирующими контактами ($n^+ - n$ и $p^+ - p$). Оно заключается в том, что вблизи одного из электродов (анода для полупроводника n -типа) под действием поля образуется область, обедненная свободными носителями. В ряде случаев эксклюзия может оказать определяющее влияние на протекание тока.

Измерения спектров фоточувствительности образцов PbS, приготовленных по разным технологиям, показали, что в определенных случаях наблюдается следующий эффект: величина фотопроводимости зависит от знака приложенного к пленке поля, причем при смене знака она может меняться до нескольких раз [23]. Измерение распределения поля по образцу от электрода до электрода методом светового зонда показало, что выраженных особенностей, т. е. скачков потенциала, у контактов нет. Перераспределения полей по образцу при смене знака поля не происходит.

Оказалось, что изменение фотопроводимости в зависимости от знака приложенного поля обусловлено зависимостью от знака поля времени жизни неравновесных носителей τ . Время жизни носителей τ измерялось по спаду фотопроводимости.

Для того чтобы объяснить этот результат, отметим следующее. Измерения распределения компонентов пленок PbS по толщине показали, что вблизи поверхности, т. е. вблизи электродов, может наблюдаться избыток одного из компонентов, в частности серы. Это приводит к формированию контактов типа $p^+ - p$, причем в силу неконтролируемости процесса у разных электродов p^+ -области будут отличаться. Для контактов $p^+ - p$ -типа следует ожидать развития эксклюзии неосновных носителей. К чему это приведет?

Если скорость генерации неосновных носителей (электронов для PbS) внутри материала и скорость их инжекции через противоположный контакт в сумме меньше скорости удаления их полем, то плотность неосновных носителей в образце уменьшается, т. е. имеет место эксклюзия неосновных носителей. В силу условия электронейтральности концентрация основных носителей (дырок) должна измениться на соответствующую величину. Область обеднения носителями тока при эксклюзии простирается в глубь образца на величину порядка дрейфовой длины $L_d = e\mu\tau$. Для характерных для PbS значений параметров μ и τ величина L_d уже при напряжениях на образце ~ 1 В оказывается порядка длины образца. Таким образом, при всех рабочих напряжениях эксклюзия, если она имеет место, охватывает весь образец. В результате при эксклюзии на образцах PbS небольшого размера скачков потенциала у контактов не должно наблюдаться.

Если для материала p -типа реализуется контакт $p^+ - p$, это приведет к тому, что скорость инжекции электронов через него будет мала и ее можно не учитывать в первом приближении по сравнению со скоростью генерации электронов в зону. Обозначим через n концентрацию электронов после того, как имела место эксклюзия, т. е. n меньше равновесной концентрации n_0 . Тогда скорость генерации электронов равна n_0/τ , скорость их рекомбинации — n/τ , а скорость эксклюзии — n/t , где τ — время жизни неосновных носителей тока, а t — время их прохождения через образец: $t = L/\mu E$.

При равновесии скорости рекомбинации и эксклюзии в сумме должны быть равны скорости генерации, так что

$$\frac{n_0}{\tau} = \frac{n}{\tau} + \frac{n}{t}, \quad n = n_0 \frac{t}{t + \tau}. \quad (29)$$

При $t \ll \tau$ (т. е. $L \ll L_d$) получаем $n \ll n_0$, т. е. концентрация неосновных носителей тока изменяется сильно. В отсутствие глубоких ловушек времени жизни основных и неосновных носителей сильно не отличаются. В PbS

реализуется этот случай. Тогда изменения концентраций основных ($\Delta P = P_0 - P$) и неосновных ($\Delta n = n_0 - n$) носителей при эксклюзии будут близки: $\Delta n \approx \Delta P$. В этом случае, если даже $\Delta n \approx n_0$, то, учитывая, что материал имеет P -тип проводимости ($n_0 \ll P_0$), имеем $\Delta P \ll P_0$, т. е. изменение темновой проводимости будет невелико по сравнению с исходным. Это согласуется с тем, что наблюдается в эксперименте.

По-другому выглядит ситуация для неравновесных фотоносителей. Если мы следим лишь за концентрацией неравновесных носителей, т. е. наблюдаем фототок на переменном сигнале, то для неравновесных электронов и дырок имеем: $\delta n_0/\tau$ — скорость фотогенерации, $\delta n/\tau$ — скорость рекомбинации, $\delta n/t$ — скорость эксклюзии. Однако в этом случае в отличие от равновесных носителей $\delta n_0 \approx \delta P_0$ и если эксклюзия сильная, т. е. $\Delta \delta n_0 \approx \delta n_0$, то $\Delta \delta P_0$ также сравнимо с δP_0 . Таким образом, эксклюзия может оказать сильное влияние на величину фотопроводимости материала, уменьшая концентрацию неравновесных носителей. Изменение концентрации неравновесных носителей при эксклюзии происходит в $t/(t + \tau)$ раз в том случае, если выполняется вышеприведенное условие малости инжекционного тока неосновных носителей через p^+ - p -контакт, т. е. если $j_{nk} \ll j_{n0}$, где j_{nk} — ток электронов через контакт; j_{n0} — ток, соответствующий равновесной концентрации в объеме. В том случае, если j_{nk} и j_{n0} близки, то эксклюзия будет слабой и не превысит величины j_{nk}/j_{n0} . Тогда развитие эксклюзии ограничивается подтоком неосновных носителей с границы.

Время релаксации фотопроводимости при эксклюзии определяется не τ — временем жизни неравновесных носителей в образце без эксклюзии, а временем пролета носителей через образец t , которое может быть много меньше τ .

Как отмечалось, степень развития эксклюзии сильно зависит от условий вблизи электродов, т. е. от величины тока неосновных носителей в p^+ - p -области. В случае когда условия на поверхности электрод — пленка в процессе выращивания не контролируются, могут возникнуть отличающиеся по свойствам p^+ - p -контакты даже для одного образца и как следствие этого зависимость величины фотопроводимости и времени релаксации от знака поля.

Таким образом, проведенное рассмотрение показывает, что явление эксклюзии может оказать существенное влияние на параметры фоточувствительных слоев фотоприемных устройств в том случае, если условия на границе электрод — полупроводник способствуют ее развитию.

Природа шума $1/f$. Шум является одной из основных характеристик фотоприемника, определяющей его пороговую чувствительность: $P_{ed} = U_n/S$, где S — характеристическая крутизна преобразования интенсивности света в напряжение сигнала. Каждый вид шума имеет свою природу и определенный вид спектральной плотности $S_n(\omega)$. Общий вид спектральной плотности шума фоторезисторов PbS (рис. 14, 15) позволяет предполагать, что в области высоких температур 140—300 К преобладает генерационно-рекомбинационный (ГР) шум ($\alpha = 1,5$ или 2), а при низких температурах основным становится шум $1/f$ [24]. Генерационно-рекомбинационный шум возникает из-за флуктуаций концентрации носителей около равновесной и процессов генерации рекомбинации. Поскольку носители могут вытягиваться из объема внешним электрическим полем, рекомбинировать на поверхностных центрах и т. д., генерационно-рекомбинационный шум может проявляться по-разному и сильно зависит от внешних условий. Для многих случаев спектральная плотность ГР-шума имеет довольно общий вид [25]:

$$S_n(\omega) = 4N\tau_0/(1 + \omega^2\tau_0^2). \quad (30)$$

Здесь N — некоторая лимитирующая концентрация (как правило, минимальная). Например, если концентрация свободных носителей $n \gg N_i$, где N_i — концентрация незанятых центров рекомбинации, то $N \approx N_i$, τ_0 — характерно время релаксации.

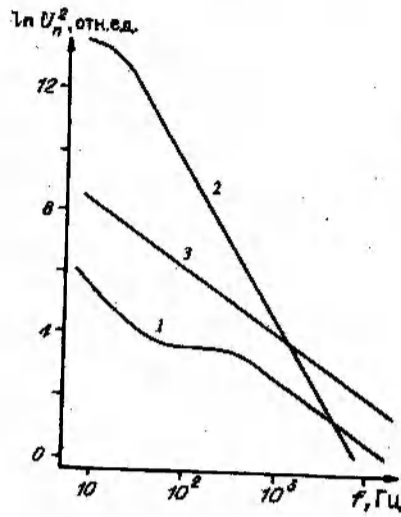


Рис. 14. Спектральная плотность шума:
1 - 300 (α = 1), 2 - 180 (α = 2), 3 - 82 К (α = 1)

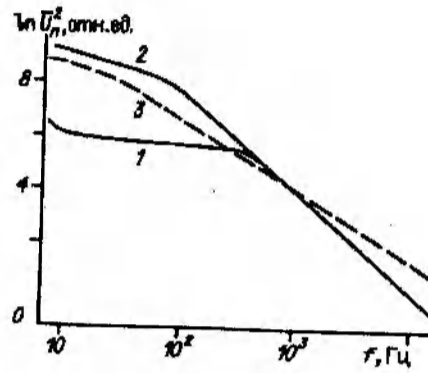


Рис. 15. Спектральная плотность шума:
1 - 300 (α = 1,5), 2 - 180 (α = 1,5), 3 - 82 К (α = 1,2)

Существенное влияние на форму спектральной зависимости плотности ГР-шума может оказать диффузия [25]. При этом если время диффузии к контактам $\tau_d > \tau_0$ (длинный образец), спектр ГР-шума имеет обычный вид: $S_i \sim \tau_0 / (1 + \omega^2 \tau^2)$ — до частоты перегиба $\omega_1 \approx \tau_0 / \tau^2$. В случае короткого образца ($\tau_d < \tau_0$) в области низких частот $\omega < \tau_0^{-1}$: $S_i(\omega) \approx \tau_d \text{const}$ имеет «плато», а в области высоких частот

$$S_i(\omega) \sim \frac{\text{const}}{\sqrt{2\tau_d}} \omega^{-3/2}. \quad (31)$$

Такой же вид спектральная плотность шума может иметь и в том случае, когда скорость поверхностной рекомбинации много больше скорости объемной.

Температурная зависимость ГР-шума имеет сложный характер. В области высоких температур 140—300 К она определяется температурной зависимостью времени релаксации τ_0 (30). На рис. 7 приведена температурная зависимость времени жизни неравновесных носителей в пленках PbS: τ экспоненциально возрастает при понижении температуры от 300 до 140—160 К, а далее почти не зависит от температуры. То, что время релаксации τ_0 и время жизни неравновесных носителей τ определяются одними и теми же процессами, проверялось следующим образом. Измерялась частотная зависимость отношения сигнала фотопроводимости на частоте ω к шуму в единичной полосе частот около этой частоты при разных температурах. Как оказалось, это отношение практически не зависит от частоты в диапазоне частот 10—10³ Гц во всем температурном интервале.

При низких температурах $T < 140$ К наблюдается смена механизма рекомбинации. Вместо надбарьерной, экспоненциально зависящей от температуры, начинает преобладать подбарьерная туннельная рекомбинация, имеющая слабую температурную зависимость. Туннельный механизм релаксации приводит к более широкому набору времен релаксации. Суперпозиция достаточно широкого набора лоренцевых кривых (30) приводит к появлению шума спектром $1/f$ [25]:

$$S_i(\omega) = \frac{\text{const}}{\ln(\tau_2/\tau_1)} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{d\tau}{\tau^2 (1 + \omega^2 \tau^2)} \rightarrow 1/\omega. \quad (32)$$

В реальных образцах тонкопленочных фоторезисторов PbS имеются два источника шума: контакты и непосредственно объем фоторезистора. На образцах с ярко выраженными особенностями у контактов преобладает избыточный шум контактов. Спектральная плотность приконтактного шума, как правило, близка к $1/f$, однако он имеет более слабую температурную зависимость, чем ГР-шум. В итоге при температурах 140—180 К ГР-шум даже на таких образцах оказывается сравним с избыточным приконтактным шумом. В образцах с хорошими контактами преобладающим является ГР-шум.

Заключение. Большое количество экспериментальных результатов позволяет представить физическую картину переноса и рекомбинации заряженных носителей в фоточувствительных слоях PbS. Несмотря на ряд особенностей поведения основных характеристик, таких как температурные зависимости проводимости, подвижности носителей, времени жизни неравновесных носителей, фотопроводимости, аналогично поведению этих характеристик в целом ряде неупорядоченных материалов совершенно различной природы. Это позволяет утверждать, что в основе переноса и рекомбинации носителей заряда в различных неупорядоченных материалах лежат одни и те же механизмы. Эти механизмы определяются наиболее общими свойствами неупорядоченного состояния. К таковым следует отнести наличие экспоненциально сильных пространственных флуктуаций подвижности носителей заряда на нанометровых масштабах, скоррелированных с флуктуациями потенциалов краев зон, причем так, что пространственным областям с меньшей шириной запрещенной зоны отвечает большая подвижность и наоборот. В итоге это приводит к тому, что определяющий вклад в проводимость вносит движение зарядов лишь в сравнительно узком энергетическом интервале вблизи уровня протекания, расположенного в области хвоста плотности состояний. Такой подход позволяет объяснить с единых позиций весь набор экспериментальных результатов: обратный закон Аррениуса для темновой проводимости, наличие максимума на температурной зависимости фотопроводимости, нелинейное поведение проводимости в сильных полях, зависимость времени жизни неравновесных носителей от температуры и интенсивности света.

Следующее, что необходимо отметить, это взаимосвязь переноса и рекомбинации носителей заряда. Она проявляется в целом ряде явлений в пленках PbS: взаимосвязи σ_d и σ_{ph} , влиянии эксклюзии неосновных носителей на время рекомбинации, поведении шумовых характеристик. Природа такой корреляции понятна. Носитель, возбужденный светом в верхние энергетические состояния, имеет две возможности. Он может сразу рекомбинировать со своей дыркой. Это близнецовая рекомбинация, играющая существенную роль при низких ($T < 30$ К) температурах. С другой стороны, носитель может свалиться в потенциальную яму, разделившись пространственно со своей дыркой. Теперь, чтобы рекомбинировать, ему нужно возбудиться на уровень протекания и дрейфовать по образцу до тех пор, пока он не встретит носителя другого знака.

Таким образом, перенос заряженных носителей и их рекомбинация в неупорядоченных материалах, в частности пленках PbS, не могут рассматриваться независимо. Это два тесно взаимосвязанных явления, определяющие работу конкретных приборов на основе тонких слоев PbS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика тонких пленок /Под ред. Г. Хасса, Р. Э. Туна.—М.: Мир, 1968.
2. Ковалев А. Н., Манохин Ф. И., Пархоменко Ю. Н., Меньшиков О. Д. Профиль распределения компонентов в приповерхностном слое поликристаллических пленок сульфида свинца // Поверхность.—1987.—№ 11.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел.—М.: Мир, 1962.
4. Gibson A. E. The sensitivity and response time of lead sulphite photoconductive cells // Proc. Phys. Soc.—1951.—V. 64.

5. Неустроев Л. Н., Осипов В. В. Физические процессы в фоточувствительных поликристаллических пленках халькогенидов свинца // Микроэлектроника.—1988.—17, вып. 5.
6. Равич Ю. И., Ефимова Б. А., Смирнова И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.—М.: Наука, 1968.
7. Гудаев О. А., Трещихин В. А. Оптические свойства химически осажденных поликристаллических пленок // Автометрия.—1992.—№ 5.
8. Гудаев О. А., Трещихин В. А. Низкотемпературный отжиг и физические свойства фоточувствительных пленок PbS // Автометрия.—1993.—№ 4.
9. Gudaev O. A., Malinovsky V. K., Paul E. E., Treshikhin V. A. The percolation conductivity and characteristic scale of potential inhomogeneity in polycrystalline films // Solid State Commun.—1989.—72, N 8.—P. 791.
10. Gudaev O. A., Malinovsky V. K., Paul E. E., Treshikhin V. A. Nonactivation nature of conductivity in disordered materials // Solid State Commun.—1990.—74, N 10.—P. 1169.
11. Гудаев О. А., Малиновский В. К. Проводимость неупорядоченных сред с сильными пространственными флуктуациями подвижности // Автометрия.—1992.—№ 5.
12. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.—М.: Мир, 1983.—Т. 1, 2.
13. Gudaev O. A., Malinovsky V. K., Paul E. E. The influence of photoexcitation level on the process of charge transfer in polycrystalline PbS films // Thin Solid Films.—1990.—198, N 1.—P. 35.
14. Алексеевский В. Б. К вопросу о структурных единицах твердого вещества // ДАН СССР.—1990.—311, № 5.
15. Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. Local heating and photostructure in ChVS // J. Non-Cryst. Sol.—1982.—51.—P. 31.
16. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников.—М.: Наука, 1977.
17. Аморфные полупроводники /Под ред. М. Бродски.—М.: Мир, 1982.
18. Гудаев О. А., Пауль Э. Э., Седелников А. П. Локальная неоднородность фоточувствительности химически осажденных слоев PbS // Автометрия.—1989.—№ 5.
19. Шкловский Б. И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях // ФТП.—1979.—13, вып. 1.
20. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.—М.: Наука, 1979.
21. Шейкман М. К., Шик А. Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // ФТП.—1976.—10, вып. 2.
22. Гудаев О. А., Пауль Э. Э. Влияние поверхностной рекомбинации на параметры пленочных фотоприемников PbS // Автометрия.—1993.—№ 4.
23. Гудаев О. А., Пауль Э. Э. Влияние эксклюзии носителей тока на время релаксации фотопроводимости // Автометрия.—1993.—№ 1.
24. Гудаев О. А., Пауль Э. Э. Природа шума $1/f^\alpha$ в тонкопленочных фоторезисторах PbS // Автометрия.—1992.—№ 5.
25. Букингем М. Шумы в электронных приборах и системах.—М.: Мир, 1986.

Поступила в редакцию 12 мая 1994 г.