

## МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГРАДАЦИИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ PbS

Атакулов Ш. Б., Онаркулов К. Э., Рахманкулов М. Х.

Экспериментально и теоретически в рамках современных представлений о физических процессах в поликристаллических пленках PbS установлен механизм их термической деградации.

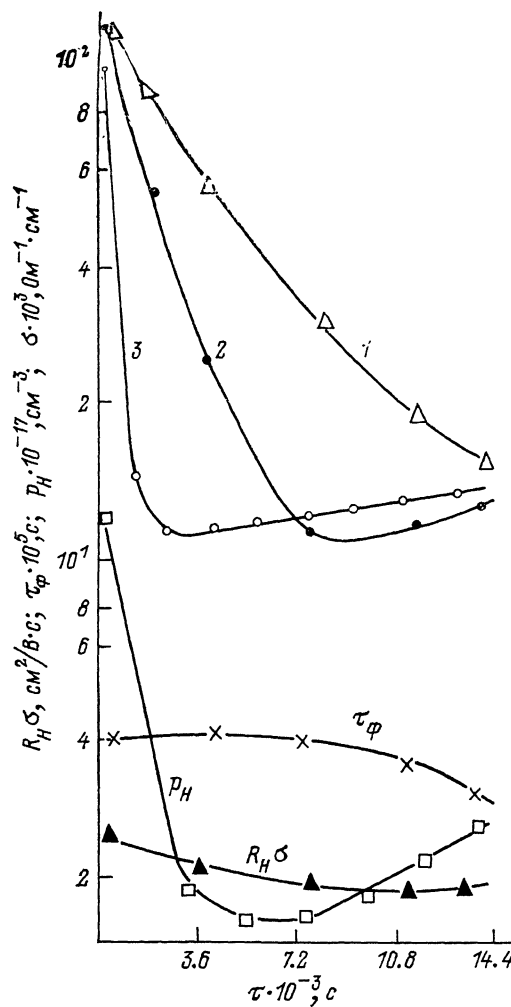
Эксплуатация в реальных условиях поликристаллических фоточувствительных слоев PbS, являющихся активными элементами в детекторах ИК излучения, предполагает воздействие на них среды, в которой они находятся, причем состояние этой среды может изменяться. Система среда—детектор не является стационарной, из-за чего могут меняться электронная структура фоточувствительных слоев и соответственно их свойства. Задача установления закономерностей этих изменений является важной частью общей проблемы физики поликристаллических пленок полупроводников. Особенно важной такая задача становится в тех случаях, когда взаимодействие среды и пленки происходит с большой интенсивностью. К таким случаям можно отнести воздействие температурных полей, электромагнитных волн высокой энергии или бомбардировки микрочастицами. Закономерности радиационной деградации свойств фотослоев PbS изучены в работе [1], где установлено, что за изменение свойств слоев ответственны диффузионные процессы, стимулированные излучением. В настоящей работе представлены результаты исследования изменения свойств слоев PbS при прогреве в вакууме и на воздухе при различных температурах и предложен механизм процессов, протекающих при этом.

В настоящее время в фоточувствительных слоях PbS вполне однозначно установлены внутренняя структура и характер электронных явлений, протекающих в них. Поликристаллический фотослой PbS состоит из кристаллитов  $n$ -типа проводимости, на поверхности которых имеются акцепторные электронные состояния, образованные при сенсibiliзирующем окислении [2, 3]. Эти состояния образованы локализованными на поверхности кристаллитов за счет физической или химической связи атомами кислорода или его комплексами (например, PbO или PbSO<sub>4</sub> [4]). Захват электронов из объема кристаллитов на эти состояния приводит к инверсионному изгибу зон у границ кристаллитов (ГК). Электроны проводимости запираются в объеме кристаллитов высокими барьерами  $p$ — $n$ -переходов; токоперенос осуществляется дырками вдоль инверсионных каналов у ГК. Таким образом, специфика физических свойств поликристаллических фотослоев PbS определяется наличием на ГК кислородосодержащих центров, концентрация и пространственное распределение которых могут меняться под действием среды.

Термический нагрев существенно влияет на диффузионные процессы в твердом теле, ускоряя их. В поликристаллах такие процессы имеют дополнительную особенность из-за неодинаковости коэффициентов диффузии примесей в объеме кристаллитов  $D_{об}$  и на их границах  $D_{гк}$ . Второй существенно превышает первый:  $D_{гк} \gg D_{об}$  [5]. Поэтому в слоях PbS локализованные на поверхности кристаллитов кислородосодержащие центры весьма подвижны вдоль ГК. Нагрев слоев стимулирует диффузионные процессы, а условие  $D_{гк} \gg D_{об}$  обеспечивает их наивысшую интенсивность вдоль ГК. При этом может происходить перераспределение концентрации примесей на ГК (они диффундируют из об-

ластей с большей концентрацией в области, где она меньше [6]). Кроме того, если нагрев достаточно длительный, примеси могут удаляться с ГК через поверхность слоев в среду. Обратимся к конкретным экспериментальным результатам.

Нами изучалось влияние прогрева на фотослой PbS двух типов: слоев, полученных химическим и физическим способами. На рис. 1 и 2 представлена кинетика изменения параметров фотослоев PbS, полученных химическим способом, при прогреве на воздухе и в вакууме.<sup>1</sup> Характер изменений типичен для тех изменений, которые происходят в результате диффузионных процессов. Наиболее отчетливо об этом свидетельствует кинетика изменения электропроводности  $\sigma$ . Уменьшение  $\sigma$ -слоев при прогреве обусловлено падением концентрации носителей заряда (дырок) и сужением инверсионного канала проводимости из-за уменьшения амплитуды изгиба зон у ГК, вызванного диффузионным истощением ГК акцепторной примесью. Об уменьшении амплитуды изгиба зон свидетельствуют изменения в энергиях активации различных параметров слоев, определенных из температурных зависимостей этих параметров, что также наблюдалось ранее авторами [7, 8]. При увеличении температуры прогрева процесс изменения параметров слоев ускоряется, но при этом основные закономерности в кинетике про-



цесса сохраняются, что также указывает на диффузионную природу деградиационных явлений.

Диффузионный характер термической дегградации свойств фотослоев PbS обсуждается давно. В [9] были приведены данные, подтверждающие такой взгляд на физическую природу влияния прогрева на слой PbS. Там же по кинетике изменения параметров слоев, полученных физическим способом, при прогреве в вакууме сделаны количественные оценки коэффициента диффузии кислорода вдоль ГК. Оценки производились в предположении, что истощение ГК кислородом при прогреве происходит по соотношению Гринберга [9]

$$N_s(\tau) \approx \text{const} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{\text{ГК}} \tau}{4d^2}\right), \quad (1)$$

где  $N_s(\tau)$  — количество остаточного кислорода в слое в момент времени  $\tau$  после начала диффузионного истощения,  $d$  — толщина слоя.

<sup>1</sup> Здесь мы не приводим аналогичные зависимости для слоев физического типа, так как они качественно повторяют данные рис. 1 и 2. Результаты, относящиеся к слоям, полученным физическим способом, приведены далее.

Численная обработка экспериментальных данных в [9] была проведена в рамках ничем не обоснованного предположения, что параметры фотослоев, такие как электропроводность, фотопроводимость и ее постоянная времени, пропорциональны  $N_s(\tau)$ , и были получены следующие оценки:  $D_{\text{гк}} \approx 0.7 \times 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с при 305 К и  $D_{\text{гк}} \approx 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с при 313 К; энергия активации диффузии порядка нескольких десятых эВ. Анализируя работу [3], легко показать, что зависимости электрических и фотоэлектрических параметров слоев PbS от  $N_s(\tau)$  более сложные. В частности, электропроводность фотослоя описывается выражением

$$\sigma \approx e\mu_p \frac{a}{L} \frac{n_i^2}{N_d} \frac{kT}{\varphi} \exp\left(\frac{\varphi}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\varphi$  — амплитуда изгиба зон у ГК,  $a$  — ширина инверсионного канала,  $L$  — средний размер кристаллитов,  $N_d$  — уровень легирования в кристаллитах,

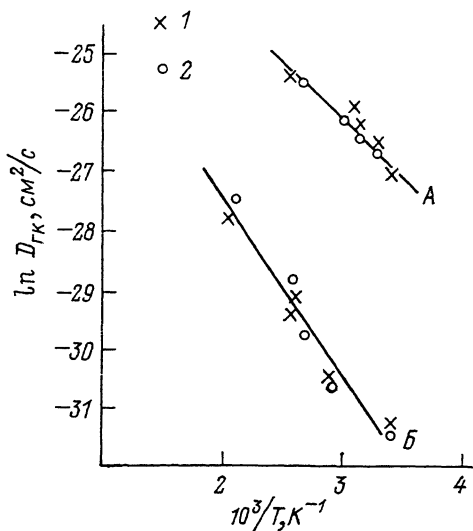
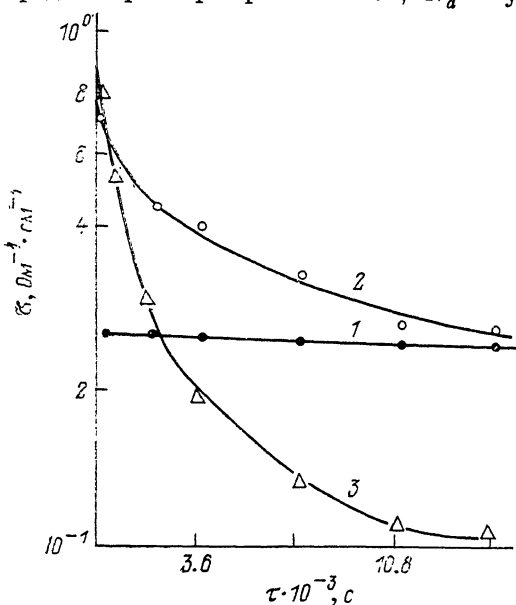


Рис. 2. Кинетика изменения электропроводности фотослоев, полученных химическим способом при прогреве в вакууме.

Температура прогрева  $T$ , К: 1 — 300, 2 — 340, 3 — 385.

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии активирующей примеси вдоль ГК в фотослоях, полученных физическим (А) и химическим (Б) способами.

Расчет по формулам: 1 — (4), 2 — (6).

$\mu_p$  — подвижность дырок,  $n_i$  — собственная концентрация носителей заряда в PbS. Амплитуда изгиба зон в случае моноэнергетических поверхностных состояний на ГК определяется соотношением

$$\varphi = \frac{e^2 f^2 N_s^2(\tau)}{8\epsilon\epsilon_0 N_d}. \quad (3)$$

Здесь  $f$  — функция заполнения состояний электронами,  $\epsilon\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость PbS. Полагая  $f=1$  (все состояния заполнены) и объединив (1) — (3), можно получить количественное выражение закона, описывающего кинетику изменения электропроводности при диффузионном источении ГК кислородом. Не приводя здесь математической формулы для  $\sigma(\tau)$ , укажем, что через нее можно вывести расчетную формулу определения  $D_{\text{гк}}$  посредством измерения  $\sigma$  в трех различных моментах после начала диффузионного процесса

$$D_{\text{гк}} \approx \frac{2d^2}{\pi^2 \Delta\tau} \ln \frac{\ln \sigma(\tau_1) - \ln \sigma(\tau_2)}{\ln \sigma(\tau_2) - \ln \sigma(\tau_3)}, \quad (4)$$

где  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = \tau_3 - \tau_2$ . Перерасчет, согласно (4), экспериментальных данных [9] показал, что  $D_{\text{гк}} \approx 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  при 305 К и  $D_{\text{гк}} \approx 3.1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$  при 313 К. Эти данные прекрасно коррелируют с результатами, полученными с использованием другой методики расчета, на сути которой мы остановимся далее.

В свежеприготовленных фотослоях PbS ГК сильно насыщены активирующей примесью, поэтому на границе раздела поверхность слоя—среда существует резкий градиент ее концентрации. Процесс истощения ГК примесью при прогреве полностью соответствует случаю диффузии из слоя конечной толщины в полуограниченную среду, когда граница последней — отражающая. (Для пленок отражающей границей является граница раздела пленка—подложка). Уравнение диффузии при этом имеет вид [10]

$$N_s(x, \tau) = \frac{N_{s0}}{2} \left( \operatorname{erf} \frac{d+x}{2\sqrt{D_{\text{гк}}\tau}} + \operatorname{erf} \frac{d-x}{2\sqrt{D_{\text{гк}}\tau}} \right), \quad (5)$$

где  $N_{s0}$  — концентрация примеси на ГК в момент времени  $\tau=0$ . Используя (2), (3) и (5), можно получить аппроксимацию кинетики изменения электропроводности слоя при истощении ГК примесью:

$$\ln \frac{\sigma(0)}{\sigma(\tau)} \approx \frac{q(0)}{kT} \operatorname{erfc} \frac{d}{2\sqrt{D_{\text{гк}}\tau}}. \quad (6)$$

По расчетным формулам (4) и (6) были обработаны все кривые  $\sigma(\tau)$ , приведенные на рис. 1 и 2, а также экспериментальные данные работы [9] и экспериментов по прогреву слоев PbS, полученных физическим способом.

Данные расчетов приведены на рис. 3. Энергии активации диффузии, рассчитанные по этим данным, равны  $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-1}$  и  $(2.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-1}$  эВ в слоях, полученных соответственно физическим и химическим способами. Заметное различие в диффузионных параметрах слоев двух типов связано с принципиальным отличием технологий их получения. Действительно, в слоях, полученных физическим способом, активирующей примесью является кислород, а в слоях, полученных химическим способом, — его комплексы [2, 3]. По-видимому, кислородные комплексы менее подвижны вдоль ГК, чем атомарный кислород, что и обеспечивает более высокие  $D_{\text{гк}}$  и меньшую энергию активации диффузионного процесса в слоях, полученных физическим способом.

Отметим, что значения  $D_{\text{гк}}$ , определенные нами для слоев, полученных физическим способом, из экспериментальных данных по диффузионному истощению ГК примесью, очень близки к значениям  $D_{\text{гк}}$ , приведенным в [11] для случая диффузионного заполнения ГК кислородом при сенсibiliзирующем отжиге слоев PbS.

Таким образом, привлечение представлений о диффузионных процессах, стимулированных внешним воздействием, в рамках единой модели позволяет объяснить целый спектр явлений, наблюдаемых в фоточувствительных слоях PbS при воздействии нейтронной и  $\gamma$ -радиации [1], мощных световых импульсов [12] и температурных полей.

#### Список литературы

- [1] Атакулов Ш. Б., Зайтов Ф. А., Матершев Ю. В. и др. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 11. С. 2088—2091.
- [2] Неустров Л. Н., Осипов В. В. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 2. С. 259—262.
- [3] Неустров Л. Н., Осипов В. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 1. С. 59—72.
- [4] Гаськов А. М., Гольденвейзер А. А., Соколов И. А. и др. // ДАН СССР. 1983. Т. 269. В. 3. С. 607—609.
- [5] Клодман С. М., Тимофеев А. Н., Трахтенберг Н. Ш. // Физ. мет. и металловед. 1963. Т. 16. В. 6. С. 895—903.
- [6] Атакулов Ш. Б., Онаркулов К. Э. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 7. С. 1324—1326.
- [7] Espvik S., Wu C. H., Bube R. H. // J. Appl. Phys. 1972. V. 42. N 9. P. 3513—3529.
- [8] Неустров Л. Н., Онаркулов К. Э., Осипов В. В. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 989—995.
- [9] Рыбкин С. М. // ЖТФ. 1952. Т. 22. В. 12. С. 1930—1944.
- [10] Болтак Б. И. Диффузия в полупроводниках. М.: 1961. 462 с.
- [11] Ильин В. И., Подвязникова Н. К., Рабизов О. В. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 11. С. 2251—2253.
- [12] Атакулов Ш. Б. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 9. С. 1710—1713.