

# Фотопроводимость пленок PbTe(In) с варьируемой микроструктурой

© В.И. Черничкин, А.А. Добровольский, З.М. Дашевский\*, В.А. Касиян\*, В.В. Бельков†, С.Д. Ганичев†, С.Н. Данилов†, Л.И. Рябова¶, Д.Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

\* Университет Бен-Гуриона,

84105 Бир Шева, Израиль

† Университет Регенсбурга,

D-93053 Регенсбург, Германия

(Получена 20 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

В работе показано, что микроструктура и особенности формирования поверхностных состояний в нано- и поликристаллических пленках PbTe(In) наиболее существенно влияют на характер фотопроводимости в области спектра 1–2.5 ТГц. Представлены результаты исследования и сравнительного анализа характера проводимости пленок PbTe(In) в области температур от 4.2 до 300 К в статическом режиме и в переменных электрических полях с частотой до 1 МГц, при подсветке белым светом и под действием импульсов мощных терагерцевых лазеров с длиной волны до 280 мкм.

## 1. Введение

Проводимость и фоточувствительность поликристаллических пленок на основе полупроводниковых материалов определяются как свойствами собственно кристаллических гранул, так и особенностями формирования межкристаллитных границ и поверхности зерен [1–3]. Изменение микроструктуры пленок позволяет изменять тип и характер проводимости, индуцировать появление задержанной фотопроводимости и влиять на температуру ее появления. Пленки, имеющие столбчатую структуру (nanorod films), рассматриваются в последнее время как один из наиболее перспективных типов материалов для применений в качестве сенсоров различного типа [4]. Это обусловлено развитой эффективной поверхностью таких пленок и возможностью модификации границ раздела между кристаллитами. Известно, что нанокристаллические пленки PbTe(In), полученные на охлаждаемых подложках, имеют столбчатую структуру и обладают дырочной проводимостью, обусловленной переносом носителей по инверсионным каналам на поверхности зерен [5]. Повышая температуру подложки, можно увеличивать диаметр кристаллитов. Рост размера зерна сопровождается инверсией типа проводимости и переходом от активационного хода температурной зависимости сопротивления к зависимости металлического типа [6]. Вклады поверхности и межкристаллитных границ в проводимость пленок PbTe(In) с проводимостью  $n$ -типа становятся менее существенными, электронный транспорт в основном определяется объемными свойствами кристаллитов.

В настоящей работе проведено сравнение электрофизических и фотоэлектрических свойств пленок PbTe(In) с существенно различающимися размерами зерна (60 и 300 нм). Кроме того, исследовалось влияние модификации микроструктуры пленок с размером

зерна 300 нм посредством их отжига в атмосфере кислорода.

## 2. Исследованные образцы и методика измерений

Пленки PbTe(In) осаждались на стеклянные или полиимидные подложки, температура которых составляла  $-70$  и  $250^\circ\text{C}$ . В качестве исходной шихты был использован монокристалл PbTe, легированный 0.5 ат% In. Микроструктура, элементный и фазовый составы пленок исследовались методами атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии, а также методом рентгеновской дифракции. Все пленки имели столбчатую структуру. Столбики выстраивались в направлении, близком к перпендикулярному плоскости подложки. Диаметр столбиков  $d$ , оцененный с помощью атомно-силовой микроскопии, увеличивался с ростом температуры подложки и составлял  $\sim 60$  нм в пленках, полученных на охлажденной подложке, и  $\sim 300$  нм в пленках, осажденных на нагретую подложку. Пленки с размером зерна  $\sim 60$  нм мы будем в дальнейшем называть нанокристаллическими, а пленки с размерами зерна  $\sim 300$  нм — поликристаллическими. Поликристаллические пленки имели толщину (высоту столбиков)  $h = 1$  и  $0.1$  мкм, в нанокристаллических пленках  $h = 1$  мкм. Низкоомные поликристаллические пленки  $n$ -типа проводимости отжигались в атмосфере кислорода при давлении  $\text{O}_2$  3 Torr при температуре  $400^\circ\text{C}$ . Для тонких пленок длительность отжига составляла 60 мин. Пленки толщиной 1 мкм отжигались в течение 300 мин. Отожженные поликристаллические пленки обладали проводимостью  $p$ -типа проводимости, как и неотжженные нанокристаллические.

Контакты к пленкам были изготовлены методом термического испарения золота на предварительно нанесенный подслоу хрома. Ранее было показано, что такие контакты к пленкам  $p$ -PbTe являются омическими и их

¶ E-mail: mila@mig.phys.msu.ru  
Fax: (495) 932-88-76

сопротивление мало по сравнению с сопротивлением пленок во всем температурном интервале [1,5]. Это позволило провести измерения двухзондовым методом, расстояние между контактами составляло 0.2–0.5 мм при ширине пленок 4 мм.

Для измерений температурных зависимостей сопротивления и частотных зависимостей импеданса использовалась камера, полностью экранирующая образцы от фонового теплового излучения. Измерения проводились как в темноте, так и в условиях контролируемой подсветки образцов миниатюрной лампой накаливания, помещенной внутри измерительной камеры. Таким образом обеспечивалась возможность проведения экспериментов как при термодинамическом равновесии, так и при возбуждении системы контролируемым потоком излучения.

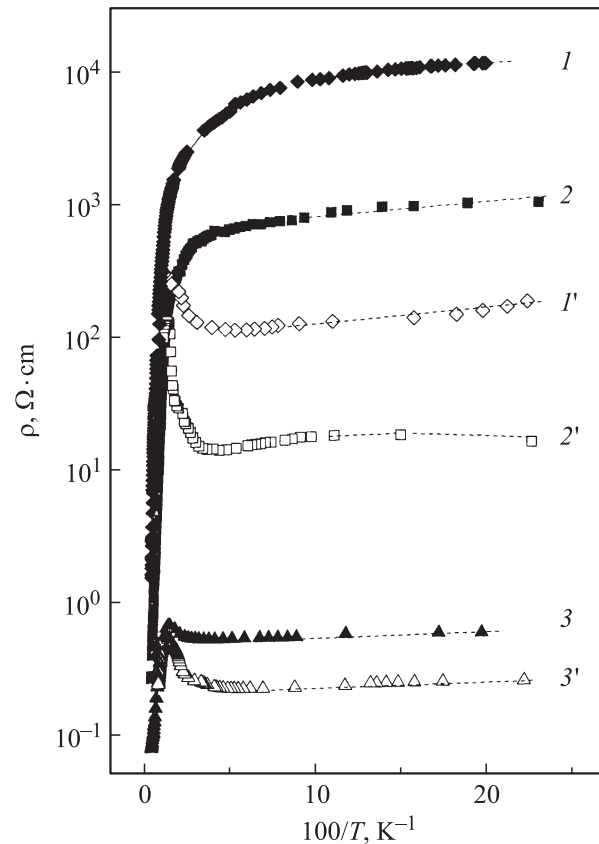
Измерения на переменном токе проведены с использованием LCR-измерителя „QuadTech 1920“. Амплитуда опорного сигнала составляла 0.1–0.3 В. Изменение амплитуды опорного сигнала в указанном диапазоне напряжений не влияло на полученные данные.

Для исследования фотоотклика в терагерцовом диапазоне использовался импульсный газовый  $\text{NH}_3$ -лазер, излучающий в спектральном диапазоне 1–2.5 ТГц [7,8]. Лазер обеспечивал генерацию импульсов мощностью  $\sim 10$  кВт, длительностью  $\sim 100$  нс на частотах 2.5 ТГц (длина волны 90 мкм), 2 ТГц (длина волны 148 мкм) и 1.1 ТГц (длина волны 280 мкм). Подаваемая мощность контролировалась с помощью калиброванного детектора на фотонном увлечении [9]. Лазерный пучок фокусировался на образец с помощью параболического зеркала диаметром 65 мм. Сигнал фотопроводимости снимался с нагрузочного сопротивления 50 Ом, подавался на широкополосный усилитель с коэффициентом усиления 20 дБ и полосой 300 МГц, и далее на цифровой широкополосный осциллограф с полосой 1 ГГц. Важно отметить, что в этих экспериментах образец не экранировался от фонового излучения нагретых частей криостата. Более подробно детали экспериментальной процедуры описаны в работе [10].

### 3. Результаты измерений

В статическом режиме измерения удельного сопротивления  $\rho$  проводились в интервале температур  $T = 4.2\text{--}300$  К. Температурные зависимости сопротивления пленок PbTe(In), измеренные в условиях экранирования и при подсветке миниатюрной лампой накаливания, приведены на рис. 1. На рис. 2 показаны записанные в идентичных условиях кривые нарастания и спада относительного сигнала фотопроводимости  $\sigma/\sigma_{\text{dark}}$  для этих же пленок ( $\sigma_{\text{dark}}$  — темновая проводимость при  $T = 4.2$  К).

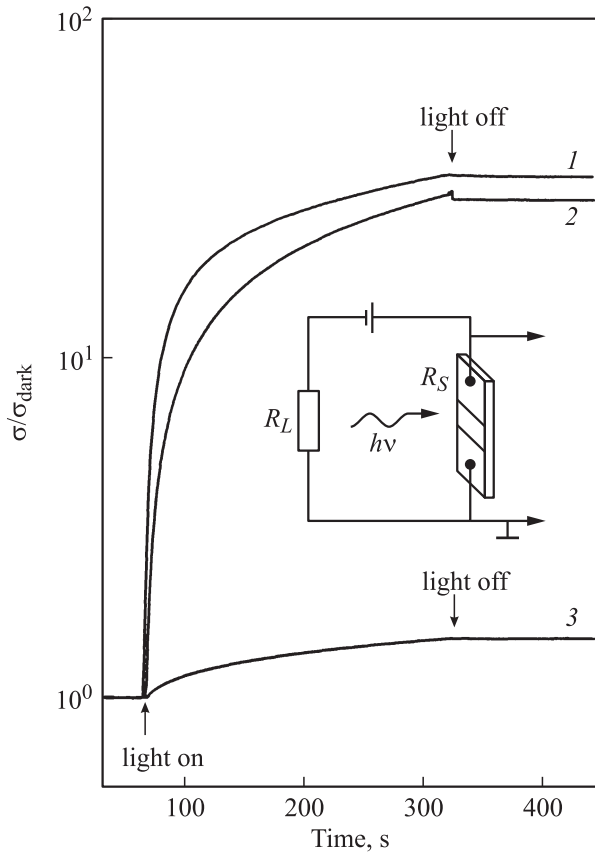
Проводимость и фотопроводимость всех исследованных структур имеют общие особенности. Это наличие активационного участка в области температур вы-



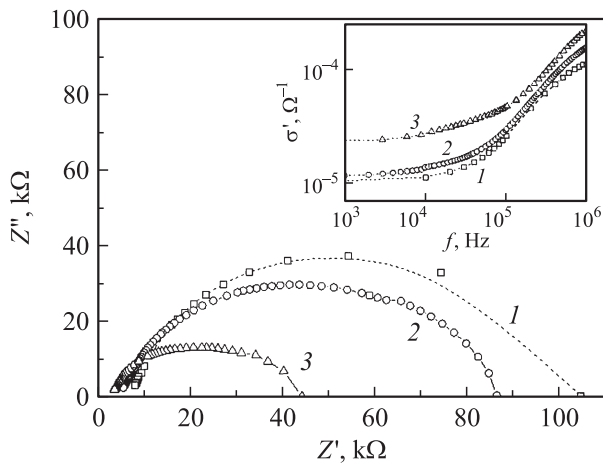
**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления пленок PbTe(In). Параметры пленок: 1, 1' —  $d = 60$  нм,  $h = 1$  мкм; 2, 2' —  $d = 300$  нм,  $h = 0.1$  мкм. 3, 3' —  $d = 300$  нм,  $h = 1$  мкм. (1–3) — измерения в условиях экранирования; (1'–3') — измерения в условиях подсветки миниатюрной лампой накаливания.

ше 150 К и практически полное отсутствие релаксационного процесса после выключения источника подсветки при температуре жидкого гелия. Однако значения энергий активации  $E_A$  и амплитуды фотоотклика в пленках с различной микроструктурой существенно различаются. Рассчитанные с помощью соотношения  $\rho \propto \exp(E_A/kT)$  ( $k$  — постоянная Больцмана) энергии активации составляли 90, 75 и 24 мэВ для нанокристаллической пленки и поликристаллических пленок толщиной 0.1 и 1 мкм соответственно. Амплитуда фотоотклика в толстой поликристаллической пленке оказалась существенно ниже, а кинетика фотопроводимости медленнее, чем в пленках с более высокими значениями энергии активации.

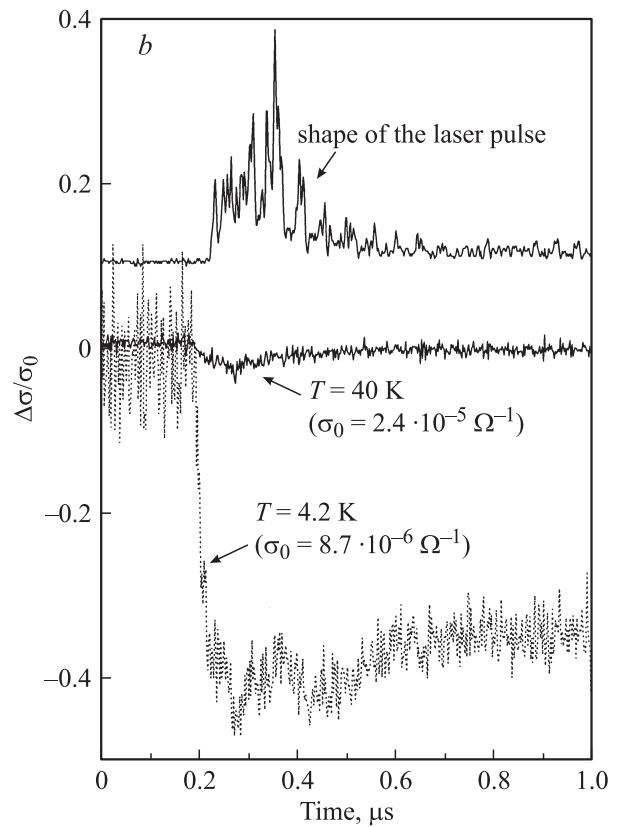
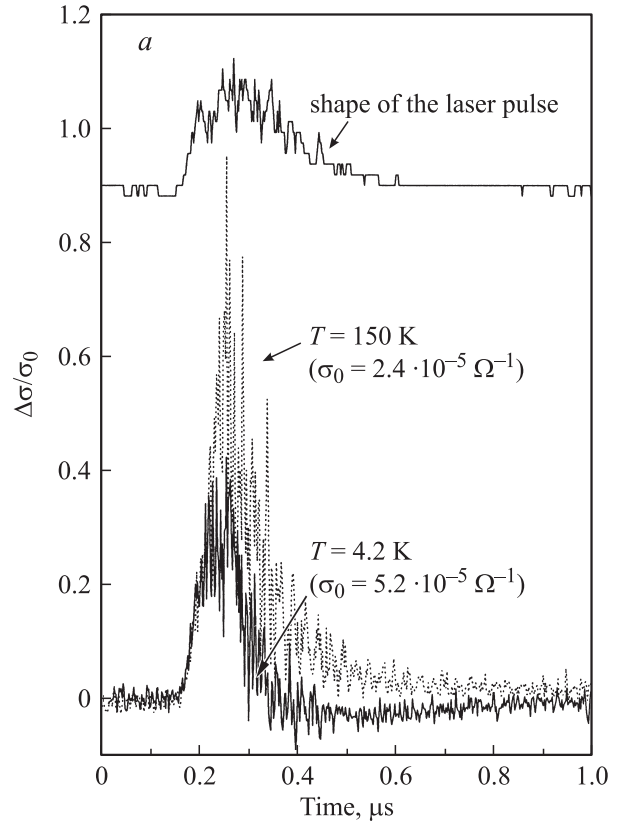
Исследование транспорта в переменных электрических полях было проведено для тонкой поликристаллической пленки. Импеданс нанокристаллических пленок был подробно исследован ранее [5,11]. Измерения, проведенные для толстой поликристаллической пленки, оказались неинформативными из-за ее сравнительно низкого сопротивления во всей области температур. Частотные зависимости компонент  $Z'$  и  $Z''$  полного импеданса  $Z = Z' - jZ''$  измерялись в диапазоне частот ( $f$ )



**Рис. 2.** Кинетика нарастания и спада фотопроводимости пленок PbTe(In) в условиях подсветки миниатюрной лампой накаливания. Параметры пленок: 1 —  $d = 60$  нм,  $h = 1$  мкм; 2 —  $d = 300$  нм,  $h = 0.1$  мкм. 3 —  $d = 300$  нм,  $h = 1$  мкм. Моменты включения и выключения подсветки показаны стрелками.  $T = 4.2$  К. На вставке — измерительная схема ( $R_S$  — сопротивление образца,  $R_L$  — сопротивление нагрузки).



**Рис. 3.** Импеданс-спектры пленки PbTe(In) ( $d = 300$  нм,  $h = 0.1$  мкм), полученные при разных интенсивностях подсветки (интенсивность подсветки возрастает от 1 к 3). На вставке — частотные зависимости действительной части проводимости  $\sigma'$ .  $T = 4.2$  К.



**Рис. 4.** Изменение сигнала относительной фотопроводимости при прохождении лазерного импульса с длиной волны 280 мкм для пленок PbTe(In). Параметры пленок: а —  $d = 300$  нм,  $h = 0.1$  мкм; б —  $d = 60$  нм,  $h = 1$  мкм. Температура и значения проводимости  $\sigma_0$  указаны.

от 20 Гц до 1 МГц. В качестве измеряемых сигналов регистрировались модуль импеданса и фаза, которые пересчитывались в действительные и мнимые компоненты импеданса ( $Z'$ ,  $Z''$ ) и проводимости ( $\sigma'$ ,  $\sigma''$ ). Измерения показали, что в условиях подсветки годографы (Nyquist plots) импеданса тонкой поликристаллической пленки (рис. 3) имеют вид единичных искаженных дуг. На вставке к рис. 3 показаны частотные зависимости действительной части проводимости, рассчитанной из экспериментально полученных значений импеданса с помощью соотношения  $\sigma' = 1/Z'[1 + (Z''/Z')^2]$ . В области высоких частот на кривых наблюдается участок степенного роста  $\sigma' \propto f^s$  с  $s \approx 0.8$ . Степенные зависимости действительной части проводимости характерны для проводимости с переменной длиной прыжка [12]. Эти данные практически идентичны результатам, полученным ранее [11] для нанокристаллических пленок. Можно полагать, что механизмы переноса носителей заряда в этих структурах являются общими. Это важно, так как измерения фотопроводимости в терагерцовом диапазоне проводились в условиях подсветки тепловым излучением фона. В момент подачи лазерного импульса в образцах уже присутствуют неравновесные носители заряда.

Фотопроводимость в терагерцовом диапазоне спектра исследована для двух наиболее фоточувствительных пленок. Заметный фотоотклик под действием лазерного импульса наблюдается при каждой из длин волн 90, 148 и 280 мкм во всем исследованном температурном интервале  $T \leq 150$  К. Изменение относительной проводимости  $\Delta\sigma/\sigma_0$  ( $\sigma_0$  — значение проводимости пленки в условиях подсветки тепловым фоном) под действием лазерного импульса с длиной волны 280 мкм приведено на рис. 4, *a, b* для тонкой поликристаллической пленки и нанокристаллической пленки. Для сравнения на рис. 4 *a, b* показана форма лазерного импульса. В пленках с размером зерна 300 нм и толщиной 0.1 мкм (рис. 4, *a*) знак фотоотклика положителен, причем его величина при  $T = 150$  К больше, чем при  $T = 4.2$  К. Релаксация проводимости к значению  $\sigma_0$  происходит за времена, сравнимые с длительностью импульса. В пленках с размером зерна 60 нм и толщиной 1 мкм (рис. 4, *b*) наблюдается отрицательная фотопроводимость. При  $T = 4.2$  К релаксационный процесс имеет долговременный характер в масштабе времен, сопоставимых с длительностью лазерного импульса.

#### 4. Обсуждение результатов

Все исследованные в настоящей работе пленки представляют собой неоднородные структуры, энергетический спектр которых определится модуляцией зонного потенциала. Энергия активации  $E_A$ , связанная с переходами носителей с уровня Ферми на порог подвижности, определяет высоту дрейфового барьера. Поскольку индий в РbТе стабилизирует положение уровня Ферми

выше дна зоны проводимости на  $\sim 70$  мэВ, что соответствует концентрации электронов  $n \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , формирование барьера на межзеренной границе предполагает наличие акцепторных центров на поверхности зерен. Такие центры могут быть обусловлены оборванными химическими связями. Подобные состояния должны доминировать в нанокристаллических пленках, где, согласно данным рентгеновской дифракции, зерна ориентированы хаотически [6]. В поликристаллических пленках с выраженной текстурой вдоль направлений типа (200) барьер возникает только после отжига в кислороде. Акцепторные центры в данном случае создает диффундирующий в объем пленки кислород [3]. В целом закономерности в изменении свойств нано- и поликристаллических пленок при отжиге в кислороде идентичны [13,14]. На начальном этапе насыщения пленок кислородом барьер возникает (или растет [14]), затем проводимость пленок увеличивается, энергия активации уменьшается. Одной из причин, обуславливающих уменьшение энергии активации, может быть туннельная прозрачность наиболее высоких межкристаллитных барьеров.

Задержанная фотопроводимость в неоднородных полупроводниках связывается с рекомбинационным барьером, обусловленным пространственным разделением неравновесных носителей заряда. Важно, что в неотожженных поликристаллических пленках РbТе(In) с проводимостью *n*-типа и в монокристаллических образцах РbТе(In) также наблюдается задержанная фотопроводимость, но в этом случае долговременные релаксационные процессы обусловлены не модуляцией зонного потенциала, а особенностями примесных состояний индия [15]. В монокристаллических образцах температура появления заметной фотопроводимости  $T_C$  составляет  $\sim 25$  К. В пленках с модуляцией зонного потенциала  $T_C$  намного выше и достигает  $\sim 150$  К.

Экспериментальные данные настоящей работы показывают, что при подсветке белым светом в пленках с размером зерна 60 и 300 нм фотопроводимость всегда остается положительной, в то время как фотоотклик поли- и нанокристаллических пленок под действием лазерных импульсов терагерцового диапазона отличается по знаку. Как положительная, так и отрицательная фотопроводимость были ранее обнаружены в полужолирующих монокристаллических образцах Рb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te(In) [10]. Положительный фотоотклик наблюдался при низких температурах,  $T < 25$  К, и имел задержанную кинетику спада после прохождения лазерного импульса. Это позволило ассоциировать положительную фотопроводимость с генерацией дополнительных носителей заряда с метастабильных примесных центров. В области более высоких температур,  $T > 25$  К, наблюдалась отрицательная фотопроводимость, при этом кинетика нарастания и спада сигнала повторяла форму лазерного импульса. Отрицательная фотопроводимость связывалась с разогревом электронного газа под действием лазерного излучения, переходом электронов на более высокие по энергии состояния в зоне проводимости, увеличением

эффективной массы носителей и уменьшением их подвижности. Естественно, что оба эффекта сосуществуют во всем температурном диапазоне и экспериментально наблюдается суперпозиция этих эффектов.

В пленках со сложной микроструктурой следует учитывать ряд дополнительных факторов, способных влиять на фоточувствительность объектов. Так, известно, что в широкозонных неоднородных полупроводниках наблюдается инфракрасное гашение задержанной фотопроводимости [16]. При этом энергия возбуждающего кванта должна быть существенно меньше, чем ширина запрещенной зоны, но сравнима с высотой рекомбинационного барьера. Разогрев электронного газа, напротив, может привести к уменьшению энергии активации на порог подвижности и росту фотоотклика. Каждый из перечисленных факторов может существенным образом зависеть от микроструктуры и характера поверхностных состояний. Это приводит к тому, что именно в терагерцовом диапазоне особенности микроструктуры пленок становятся наиболее существенными.

## 5. Заключение

Исследование фотопроводимости поликристаллических пленок PbTe(In) с варьруемым размером зерна показало, что при освещении белым светом характер фотоотклика определялся модуляцией зонного потенциала и высотой рекомбинационного барьера. При температурах  $T < 150$  К наблюдается задержанная положительная фотопроводимость. В условиях подсветки фоновым излучением дополнительное воздействие на образец импульсами терагерцового лазера может приводить как к положительному, так и к отрицательному фотоотклику. В нанокристаллических пленках с размером зерна  $d \approx 60$  нм наблюдается только отрицательная фотопроводимость, в то время как в поликристаллических пленках с  $d \approx 300$  нм фотоотклик всегда положителен. Формирование фотоотклика в терагерцовом диапазоне длин волн оказывается более чувствительным к характеру поверхностных состояний и микроструктуре пленки, чем фотопроводимость в коротковолновом диапазоне.

Работа выполнена при частичной поддержке DFG, Applications Center „Miniaturised Sensorics“, Linkage Grant of IB of BMBF at DLR, Российского министерства образования и науки, РФФИ (гранты № 10-02-00351 и 11-02-00227).

## Список литературы

- [1] Z. Dashevsky, R. Kreizman, M.P. Dariel. *J. Appl. Phys.* **98**, 094309 (2005).
- [2] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. *ФТП*, **20**, 34 (1986); *ФТП*, **20**, 38 (1986); *ФТП*, **21**, 1352 (1987).
- [3] R. Kreizman, N. Traistman, M. Shaked, Z. Dashevsky, M.P. Dariel. *Key Eng. Materials*, **336–338**, 875 (2007).

- [4] B.S. Kang, H.-T. Wang, L.-C. Tien, F. Ren, B.P. Gila, D.P. Norton, C.R. Abernathy, J. Lin, S.J. Pearton. *Sensors*, **6** (6), 643 (2006).
- [5] T. Komissarova, D. Khokhlov, L. Ryabova, Z. Dashevsky, V. Kasiyan. *Phys. Rev. B*, **75**, 195326 (2007).
- [6] A. Dobrovolsky, V. Chernichkin, I. Belogorokhov, Z. Dashevsky, V. Kasiyan, L. Ryabova, D. Khokhlov. *Phys. Status Solidi (C)* **7**, 869 (2010).
- [7] С.Д. Ганичев, С.А. Емельянов, И.Д. Ярошецкий. *Письма ЖТФ*, **35** (7), 297 (1982). [S.D. Ganichev, S.A. Emel'yanov, I.D. Yaroshetskii. *JETP Lett.*, **35** (7), 368 (1982)].
- [8] S.D. Ganichev, W. Prettl. *Intense Terahertz Excitation of Semiconductors (Oxford University Press, Oxford, 2006)*.
- [9] С.Д. Ганичев, Я.В. Терентьев, И.Д. Ярошецкий. *Письма ЖТФ*, **11**, 46 (1985) [S.D. Ganichev, Ya.V. Terent'ev, I.D. Yaroshetskii. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, **11**, 20 (1985)].
- [10] D. Khoklov, L. Ryabova, A. Nicorici, V. Shklover, S. Ganichev, S. Danilov, V. Bel'kov. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 264103 (2008).
- [11] A. Dobrovolsky, T. Komissarova, B. Akimov, Z. Dashevsky, V. Kasiyan, D. Khokhlov, L. Ryabova. *Int. J. Mater. Res.*, **100**, 1252 (2009).
- [12] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1.
- [13] A.A. Dobrovolsky, Z.M. Dashevsky, V.A. Kasiyan, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 075010 (2009).
- [14] А.А. Добровольский, Т.А. Комиссарова, З.М. Дашевский, В.А. Касиян, Б.А. Акимов, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **43**, 265 (2009).
- [15] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. *УФН*, **172**, 875 (2002).
- [16] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП*, **10**, 209 (1976).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoconductivity of PbTe(In) films with variable microstructure

V.I. Chernichkin, A.A. Dobrovolsky, Z.M. Dashevsky\*, V.A. Kasiyan\*, V.V. Bel'kov†, S.D. Ganichev†, S.N. Danilov†, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

\* Ben-Gurion University, 84105 Beer Sheva, Israel

† University of Regensburg, D-93053 Regensburg, Germany

**Abstract** In this paper, it is shown that microstructure and peculiarities of surface states in nano- and polycrystalline PbTe(In) films affect strongly the character of photoconductivity in the spectral region 1–2.5 THz. We present experimental results and comparative analysis of the character of PbTe(In) photoconductivity in the temperature range 4.2–300 K in the dc and ac modes at frequencies up to 1 MHz, under illumination with white light and under the action of strong pulses of terahertz laser radiation with wavelengths up to 280  $\mu\text{m}$ .