

©1994 г.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ КОМПЕНСИРОВАННОГО ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА $PbTe:Cl, Te_{ex}$

И.Б.Захарова, Т.И.Зубкова, С.А.Немов, О.В.Рабизо, В.Н.Выдрик

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 апреля 1994 г. Принята к печати 11 апреля 1994 г.)

Исследованы фоточувствительные поликристаллические пленки $PbTe$, легированные Cl и избытком Te . Пленки были получены вакуумным напылением в модифицированном квазизамкнутом объеме из компенсированной шихты. Состав исходного материала выбран в диапазоне, где концентрация носителей тока лишь незначительно зависит от изменения содержания легирующей примеси и избыточного теллура. В результате получены однородные поликристаллические пленки с концентрацией носителей тока около $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, темновым сопротивлением около $10^6 \text{ Ом}/\square$, фоточувствительные в диапазоне 1–6 мкм без высокотемпературного отжига на воздухе. Оптимальная температура отжига не превышает $250\text{--}270^\circ \text{C}$. При этой температуре отжига барьеры для тока возрастают до максимальной величины $\cong 50 \text{ мэВ}$. Такие пленки могут использоваться в качестве чувствительного элемента твердотельных матричных приемников инфракрасного излучения. Получены фоторезистивные матричные инфракрасные приемники на подложке $Si-SiO_2$ с числом элементов 32×32 и размером элемента $50 \times 50 \text{ мкм}^2$.

В связи с проблемой создания фотоэлектрических многоэлементных матричных структур, совмещенных с твердотельными схемами считывания сигнала, предъявляются новые требования к параметрам фоточувствительных пленок и способам их получения. В частности, традиционные вакуумные способы получения фоточувствительных пленок на основе $A^{IV}B^{VI}$ включают процесс собирательной рекристаллизации пленки, протекающей при температурах выше 500°C , что исключает возможность нанесения пленки на подложку с заранее созданной схемой считывания. Кроме того, к пленке для многоэлементного приемника предъявляют дополнительное требование однородности на большой площади, хорошей воспроизводимости фотоэлектрических параметров, а по схемотехническим причинам — требование высокого сопротивления. Высокая фоточувствительность должна сочетаться с низкотемпературным режимом технологических операций, позволяющим сохранять свойства сформированной матрицы при изготовлении фоточувствительного элемента.

Известные вакуумные технологии изготовления фоточувствительных пленок не удовлетворяют перечисленным требованиям. Задача может быть решена путем выбора нового материала, обладающего необходимым сочетанием параметров в результате использования явления самокомпенсации, для которого реализуются адекватный перенос состава легированной шихты при напылении и управление структурой пленки и потенциальным рельефом, при этом достигаются заданные значения постоянной фотоответа, темнового сопротивления, чувствительности. Возможным способом управления является согласованное изменение условий осаждения пленки и дозированное введение кислорода в процессе отжига.

В настоящей работе изучены структурные, электрические и фотоэлектрические параметры тонких (толщина $d \approx 0.6$ мкм) поликристаллических пленок компенсированного теллурида свинца, легированного Cl при избытке теллура (Te_{ex}). Показано, что этот материал может использоваться для создания фоточувствительного в инфракрасном (ИК) диапазоне элемента матричного приемника излучения телевизионного типа.

В качестве шихты для вакуумного напыления использовался компенсированный материал $PbTe:Cl, Te_{ex}$, электрофизические свойства которого описаны в работах [1,2]. Исходными были выбраны составы, которые соответствуют области стабилизации концентрации носителей тока, т.е. объемные образцы имеют n -тип проводимости, низкую концентрацию носителей тока ($\sim 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ при 300 К), практически не изменяющаяся при вариациях количества избыточного теллура N_{Te} в диапазоне 0.5–2.0 ат%. Причина этого явления подробно обсуждена в [1]. В результате неизбежные малые технологические отклонения величины N_{Te} практически не влияют на электрофизические свойства вещества. Исследования напыленных пленок показали, что потеря теллура при напылении не выводит состав пленок за область с $N_{Te} \geq (1/2)N_{Cl}$ (N_{Cl} — концентрация примеси хлора), что обеспечивает высокую воспроизводимость результатов при статистических отклонениях технологических режимов, стабильность и однородность параметров по площади матрицы.

Для решения проблем адекватного переноса состава материала использованы различные методы вакуумного напыления тонких пленок: испарение из открытого источника, испарение в квазизамкнутом объеме, метод «горячей стенки», дискретное испарение. Проведенные исследования показали, что напыление из открытого источника приводит к сильному изменению состава исходной шихты, потере легирующего элемента и не обеспечивает условий, при которых наблюдается эффект самокомпенсации в пленках. Метод дискретного испарения не позволяет получать однородные пленки на большой площади и поэтому не перспективен для получения матричных приемников. Методы испарения в квазизамкнутом объеме [3] и горячей стенки [4] позволяют удовлетворительно воспроизводить состав шихты на подложках различных типов, однако конструкция «классического» квазизамкнутого объема обеспечивает конденсацию только при достаточно высоких температурах и низких пересыщениях. Это приводит к формированию на аморфных подложках крупнокристаллической структуры с ярко выраженным текстурированием, с размерами кристаллитов $l \approx 1-2$ мкм. Установлено, что при такой структуре конденсата не происходит фор-

мирование развитого потенциального рельефа в пленках при низких температурах отжига, и к тому же высокие температуры конденсации плохо совместимы с технологией получения матриц. Кроме того, крупнокристаллическая пленка не позволяет создать сплошной слой на поверхности матрицы, где многоуровневая система разводки создает рельефную поверхность с неровностями порядка 0.5 мкм. Эти соображения использованы в конструкции закрытого тигля большого диаметра, сочетающего преимущество методов квазизамкнутого объема и горячей стенки, где достигнута температурная развязка блока испарителя и подложек. Благодаря этому удалось снизить температуру конденсации, соответственно увеличить пересыщение пара, сохранив при этом условия конденсации из газодинамического потока. Проведенные исследования позволили установить оптимальный режим конденсации, при котором на аморфных подложках растут пленки с размером кристаллитов 0.3–0.5 мкм, что является оптимальным при осаждении на рельефную поверхность матрицы.

Поликристаллические пленки, выращенные на различных подложках (стекло, термический SiO_2 , сапфир), имеют низкую концентрацию носителей тока $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, высокое темновое сопротивление, равное при температуре 77 К $R = 10^6 \text{ Ом}/\square$ и активационно зависящее от температуры измерения, и высокую фоточувствительность в диапазоне рабочих температур $T = 80\text{--}120 \text{ К}$. Постоянная фотоответа при этом аномально велика и составляет при 80 К $\tau \approx (1\text{--}5) \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Отмеченные особенности экспериментальных данных, по-видимому, связаны с наличием значительного потенциального рельефа, сформированного воздействием кислорода при комнатной температуре на поликристаллическую пленку n -типа проводимости с низкой концентрацией электрона.

Полученные пленки подвергали термическому отжигу на воздухе в течении 2 ч при температурах 150–300 °С. Как активированные отжигом, так и свеженапыленные пленки были исследованы на растровом электронном микроскопе «Tesla VP-3501». Установлены особенности развития микроструктуры поликристаллических вакуумных конденсатов теллурида свинца в условиях термоотжига.

В результате исследований структуры конденсата свеженапыленных пленок были обнаружены структурные образования двух видов — отдельные кристаллиты размером $l = 0.5 \text{ мкм}$ и блоки размером 30–70 мкм. Обработка при температурах ниже 300 °С не вносит каких-либо видимых изменений в структуру пленки. В интервале температур отжига 20–280 °С основным процессом, влияющим на свойства пленок, являются движение точечных дефектов и их взаимодействие, а также диффузия ионов кислорода по межкристаллитным прослойкам с последующей адсорбцией на поверхности микрокристаллов [5,6]. При температуре отжига $T_a \geq 330 \text{ °С}$ происходит разрушение структуры пленки и начинаются процессы перекристаллизации. При $T_a \geq 430 \text{ °С}$ идет процесс перекристаллизации пленок с образованием крупных кристаллитов, размерами $l \approx 2 \text{ мкм}$. Такая пленка обладает развитой поверхностью.

Изменение структуры пленок коррелирует с величиной фоточувствительности образцов. До температур отжига $T_a \approx 300 \text{ °С}$, когда не наблюдается изменений в кристаллическом строении пленок, а имеется лишь взаимодействие материала пленки с кислородом, фоточув-

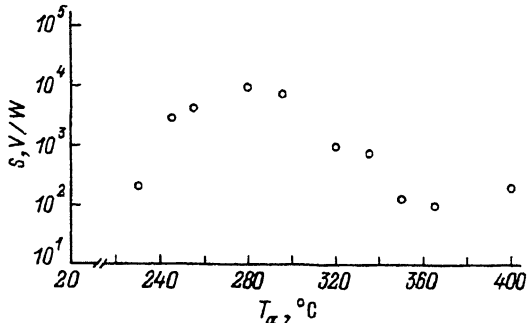


Рис. 1. Зависимость фоточувствительности поликристаллических пленок $\text{PbTe:Cl,Te}_{\text{ex}}$ толщиной 0.6 мкм от температуры отжига на воздухе в течение 2 ч.

ствительность растет с ростом температуры отжига. Изменение чувствительности в области температур 300–320 °С связано с началом процесса перекристаллизации пленок. При температурах выше 320 °С начинается структурная перестройка слоя — рекристаллизация, что сопровождается изменением потенциального рельефа и снижением фоточувствительности (рис. 1).

Фотоэлектрические параметры образца изучались на установке ИЧФР-11А при температуре черного тела $T^* = 573$ К. Постоянная фотоответа измерялась на длине волны $\lambda = 0.93$ мкм, в качестве источника прямоугольных импульсов использовали светодиод Al-106. На рис. 2 приведены типичные температурные зависимости проводимости и фотопроводимости неотожженных поликристаллических пленок $\text{PbTe:Cl,Te}_{\text{ex}}$, отожженных до оптимальных температур, а также пленок, в которых в результате отжига наблюдается разрушение исходной структуры.

Температурная зависимость проводимости в условиях подсветки фоном при комнатной температуре носит активационный характер при

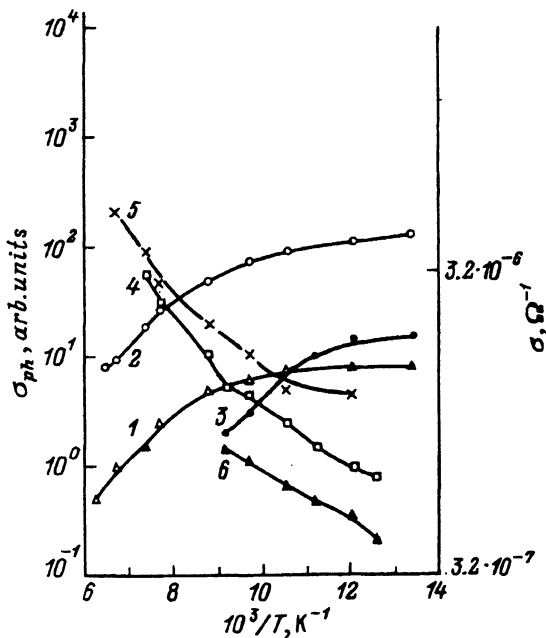


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости σ (1–3) и фотопроводимости σ_{ph} (4–6) неотожженных (1,4) и отожженных на воздухе (2,3,5,6) поликристаллических пленок $\text{PbTe:Cl,Te}_{\text{ex}}$ толщиной 0.6 мкм. $T_a, ^\circ\text{C}$: 2,5 — 269; 3,6 — 333.

температурах измерения $T > 100-120$ К; при более низких температурах наблюдается насыщение зависимости. При уменьшении температуры фоновой подсветки до 200 К активационный характер зависимости продолжается до температуры жидкого азота включительно. Слабая температурная зависимость проводимости при низких температурах может объясняться в первую очередь сильным влиянием фоновой подсветки за счет высокой фоточувствительности и экранировки потенциальных барьеров неосновными носителями. Поэтому величина потенциальных барьеров для тока оценивалась по энергии активации, E_{σ}^a , соответствующей высокотемпературному участку зависимости $\sigma(1/T)$. Полученные данные приведены в таблице.

Зависимость величины дрейфовых барьеров, темнового сопротивления при 77 К R и вольт-ваттной чувствительности при 77 К S пленок $\text{PbTe:Cl, Te}_{\text{ex}}$ от температуры отжига на воздухе

$T_a, ^\circ\text{C}$	H/σ^*	230	250	280	330	365	385
$E_{\sigma}^a, \text{мэВ}$	23	20	44	59	20	17	11
$R, \text{МОм}$	0.2	2.5	8	6	0.2	0.07	0.07
$S, \text{В/Вт}$	10^3	$2 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	10^4	10^3	10^2	$2 \cdot 10^3$

Примечание. * H/σ — неотожженная пленка.

Из таблицы видно, что энергия активации на высокотемпературных участках неотожженных образцов и отоженных при низких температурах примерно постоянна ($E_{\sigma}^a \approx 20$ мэВ). При увеличении температуры отжига T_a до 250–280 $^\circ\text{C}$ энергия активации проводимости E_{σ}^a возрастает почти в 2 раза и достигает 45–60 мэВ.

Начиная с температуры отжига 360 $^\circ\text{C}$ и выше, энергия активации проводимости уменьшается до величин, меньших, чем у неотожженных пленок. Таким образом, можно предположить, что барьеры для тока в структуре пленки не изменяются при отжиге вплоть до температуры $T_a = 230$ $^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры отжига наблюдается увеличение высоты барьеров, связанных с акцепторными свойствами кислорода на границах раздела кристаллитов, и соответствующий рост темнового сопротивления.

Поскольку объемная часть кристаллитов имеет n -тип проводимости с низкой концентрацией носителей тока, $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а структура пленки благодаря методу напыления весьма совершенна (текстура в направлении $\langle 100 \rangle$), даже при низких температурах отжига наблюдается формирование развитой системы барьеров, обеспечивающих стабильную высокую фоточувствительность. Наблюдается корреляция между зависимостью энергии активации проводимости E_{σ}^a от температуры отжига и величинами фоточувствительности и темнового сопротивления образцов. Температурные зависимости τ также носят активационный характер, энергии активации этих зависимостей как у неотожженных пленок, так и у пленок, отоженных до $T_a \approx 300$ $^\circ\text{C}$, составляют 30–40 мэВ.

Таким образом, максимальная фоточувствительность поликристаллических пленок $\text{PbTe:Cl, Te}_{\text{ex}}$ наблюдается на структурно-совершенных пленках, полученных конденсацией из газодинамического потока, при дозированном введении кислорода до оптимальной величины дрейфовых барьеров. При этом не требуется проведения процессов соби-

рательной рекристаллизации и поэтому методика изготовления фоточувствительных слоев является низкотемпературной. Это позволило получить фоторезистивные матричные ИК приемники на подложке Si-SiO₂ с числом элементов 32×32 и размером элемента 50×50 мкм².

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Г.А.Агранову, С.К.Новоселову и А.В.Пашкевичу за плодотворное сотрудничество.

Список литературы

- [1] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, В.П. Макеенко, Р.Б. Мельник, С.А. Немов. ФТП, **18**, 489 (1984).
- [2] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Ф. Кутейников, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **15**, 981 (1981).
- [3] Ю.З. Бубнов, М.С. Лурье, Г.А. Филаретов. *Вакуумное напыление пленок в КЗО* (М., 1975).
- [4] H.E. Clemens, E.J. Fantner, G. Bauer. Rev. Sci. Instr., **54**, 685 (1983).
- [5] В.И. Ильин. ФТП, **4**, 631 (1970).
- [6] Л.С. Палатник, Л.Г. Петренко. Физика и химия обраб. материалов, вып. 4, 142 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Photosensitive Polycrystalline Films of Compensated Led Telluride PbTe:Cl,Te_{ex}

I.B.Zakharova, T.I.Zubkova, S.A.Nemov, O.V.Rabiso and V.N.Vydrik

Technical University, 195251, St.Petersburg, Russia
