

# СВЧ фотопроводимость и фотодиэлектрический эффект в тонких пленках PbS, полученных из тиомочевинных координационных соединений

© Н.Л. Сермакашева, Г.Ф. Новиков<sup>¶</sup>, Ю.М. Шульга, В.Н. Семенов\*

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Россия

\* Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

(Получена 14 августа 2003 г. Принята к печати 9 сентября 2003 г.)

Резонаторным методом в 3-сантиметровом частотном диапазоне изучены зависимости параметров фотоотклика СВЧ поглощения, вызываемого действием короткого импульса излучения азотного лазера (337 нм, 10 нс), в пленках PbS микрометровой толщины от частоты СВЧ генератора, интенсивности света и условий получения пленок. Пленки получали методом пиролиза аэрозоля из тиомочевинных координационных соединений при температуре подложки 250–500°C. С использованием анализа частотных зависимостей фотоотклика отдельно изучены СВЧ фотопроводимость и фотодиэлектрический эффект, вызывающие изменение добротности резонатора и изменение его резонансной частоты соответственно.

## 1. Введение

Сульфид свинца является светочувствительным материалом с малой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 0.41$  эВ), большим значением статической диэлектрической проницаемости и высокой подвижностью электронов и дырок. Его широко используют в фоторезисторах, датчиках инфракрасного излучения. На основе PbS разработаны уникальные многоканальные фотоприемные устройства для систем космического наблюдения [1]. Большинство новых фотоприемников изготавливаются из поликристаллических слоев и гетероструктур, поэтому большой интерес представляет исследование электрон-ионных процессов, протекающих в тонких пленках.

Широкое применение поликристаллических полупроводников в микроэлектронике в течение долгого времени было сильно ограничено существованием в них множества дефектов, главным образом границ зерен и дислокаций. Дефекты такого типа значительно уменьшают подвижность основных и время жизни неосновных носителей заряда. Путем изменения размеров зерен, их ориентации и контролируемым легированием можно добиться существенного изменения свойств этих материалов. Как замечено в [2], поликристаллическость стала не проблемой, а надеждой на будущее. Однако без понимания того, какие элементарные процессы с участием электронов, ионов, дырок и на каких центрах протекают, трудно надеяться на получение материалов с заданными свойствами.

В данной работе для исследований тонких пленок PbS применен бесконтактный метод СВЧ фотопроводимости. Зародившийся как стационарный метод [3], в настоящее время развитый до двухимпульсного [4], он занимает особое место среди методов, позволяющих исследовать

элементарные реакции с участием заряженных частиц в поликристаллических или микродисперсных системах. Его преимущество обусловлено небольшим дрейфовым смещением зарядов в применяемых СВЧ полях [5], что позволяет существенно снизить влияние межкристаллических барьеров и контактных явлений на результаты исследования.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Получение пленок PbS

Пленки PbS получали методом распыления водного раствора тиомочевинного координационного соединения  $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$  с осаждением на нагретую подложку [6]. Температуру подложки ( $T$ ) варьировали от 250 до 500°C. Для приготовления комплексов использовали  $PbCl_2 \cdot 2.5H_2O$  марки ОСЧ и  $(NH_2)_2CS$ . Напыляли на гладкую поверхность ситалла в несколько этапов, так как пленка растет очень быстро и легко стравливается исходным же раствором. Чем выше  $T$ , тем быстрее растет пленка и быстрее стравливается, тем сложнее получить сплошную пленку. В полученной пленке имеется примесь хлора ( $Cl_S^x$ ), причем с ростом  $T$  количество примеси хлора уменьшается. Примененный метод позволяет плавно менять состав примесей, управлять дефектной структурой. Согласно литературным данным [6], пленки PbS, получаемые в таких условиях, имеют  $n$ -тип проводимости.

### 2.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские дифрактограммы записывали с помощью дифрактометра ДРОН АДП-1 ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

<sup>¶</sup> E-mail:novikov@icp.ac.ru

### 2.3. Методика СВЧ фотопроводимости

Методика основана на регистрации изменения мощности отраженной электромагнитной волны (3-сантиметровый диапазон) от резонатора с образцом, вызываемого воздействием на образец импульса света. Методика детально описана в [7]. Использовался прямоугольный отражательный резонатор типа  $TE_{101}$  (объем  $V \approx 5.1 \text{ см}^3$ ). Добротность нагруженного резонатора  $Q_L \approx 10^3$ . Образец в кварцевой ампуле помещался в пучность электрического поля. Для освещения использовали лазер ЛГИ-505 (длина волны  $\lambda = 337 \text{ нм}$ , длительность импульса 8–10 нс). Площадь образца, подвергнутого лазерному облучению, составляла  $\sim 0.06 \text{ см}^2$ . Временное разрешение установки — 50 нс.

Если изменения  $Q_L$  за счет фотопроводимости ( $Q_\sigma$ ) относительно невелики и резонансная частота  $f_0$  не меняется, то относительное изменение отраженной мощности, обусловленное действием света, есть

$$\frac{\Delta P_Q}{P_0} \approx R \frac{1}{Q_\sigma}, \quad (1)$$

где  $P_0$  — падающая мощность,  $R$  — коэффициент пропорциональности (для образцов малого объема относительно  $V$  определяется лишь свойствами резонатора), и

$$Q_\sigma^{-1} \propto \sigma = en\mu_d$$

( $e$  — заряд электрона,  $n$  и  $\mu_d$  — концентрация и дрейфовая подвижность генерируемых носителей тока).

Однако в общем случае из-за изменений комплексной диэлектрической проницаемости образца  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$  под действием света фотоотклик может складываться из двух составляющих,  $\Delta P = \Delta P_f + \Delta P_Q$ , обусловленных изменением добротности резонатора ( $\Delta P_Q$ ) и изменением резонансной частоты ( $\Delta P_f$ ). Величина  $\Delta P_Q$  определяется в основном изменением мнимой части диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon''$ , в сдвиг резонансной частоты  $\Delta f_0$  вклад могут давать обе компоненты,  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  [8,9]:

$$-\frac{\Delta f_0}{f_0} \propto \Delta\varepsilon' + \frac{(\Delta\varepsilon'')^2}{\varepsilon' + 2}. \quad (2)$$

### 2.4. Методика разделения вкладов изменений добротности и резонансной частоты в СВЧ фотоотклик

Для разделения  $\Delta P_Q$  и  $\Delta P_f$  и определения  $\Delta f_0$  анализировали частотную зависимость фотоотклика  $\Delta P(f)$  вблизи резонансной частоты, при  $f \approx f_0$ . Резонансные кривые для настроенного СВЧ тракта не слишком далеко от резонансной частоты описываются функцией Лоренца. Резонансная кривая для неосвещенного образца (в темноте) —

$$y_1(f) = 1 - \frac{A'}{1 + 4[(f - f_0)/\delta f'_{1/2}]^2}, \quad (3)$$

для освещенного —

$$y_2(f) = 1 - \frac{A''}{1 + 4[(f - f_0 - \Delta f_0)/\delta f''_{1/2}]^2}, \quad (4)$$

где  $y_1$  и  $y_2$  — нормированные на падающую СВЧ мощность безразмерные значения,  $A'$  и  $A''$  — безразмерные амплитуды резонансных кривых для резонатора с неосвещенным и освещенным образцом соответственно,  $\delta f'_{1/2}$  и  $\delta f''_{1/2}$  — полуширины резонансных кривых. СВЧ фотоотклик пропорционален разности (4) и (3):

$$\Delta P(f) \propto y_2 - y_1. \quad (5)$$

Амплитуды, сдвиг резонансной частоты и полуширину резонансной кривой при освещении  $\delta f''_{1/2}$  определяли, варьируя эти величины как параметры в сумме квадратов отклонений теоретической кривой (5) от экспериментальных значений. Подгонку осуществляли двумя способами. В первом способе, описанном ранее в [7], непосредственно варьировали сразу все параметры в функции (5). Во втором способе сначала варьировали параметры и осуществляли подгонку резонансной кривой (3) для неосвещенного образца, а затем варьировали остальные параметры (5). Результаты были близкими.

Вклад СВЧ фотопроводимости в фотоотклик при  $f \approx f_0$  определяли как  $\Delta P_Q \propto A'' - A'$ , фотоэлектрический эффект  $\Delta P_f$  — как разность  $\Delta P - \Delta P_Q$ .

## 3. Результаты экспериментов и обсуждение

### 3.1. Результаты рентгенофазового анализа

На рис. 1 представлены дифрактограммы подложки (ситалла) и одного из исследованных образцов. Анализ межплоскостных расстояний, рассчитанных из положений дифракционных максимумов, показал, что основной кристаллической фазой изучаемых образцов является гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза PbS (совпадение по 10 пикам в измеренном диапазоне углов  $2\theta$ ).

Размеры кристаллов PbS в направлении, перпендикулярном плоскости [220], оцененные по формуле

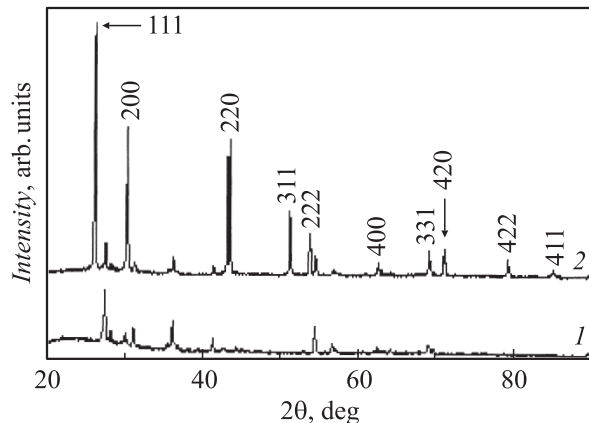


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы подложки (1) и пленки PbS, полученной при  $T = 300^\circ\text{C}$  (2).

Постоянная ГЦК решетки  $a$ , средний размер  $D_{220}$  частиц PbS и толщина пленки  $d$

Температура синтеза $T$ , °C	$a$ , Å	$D_{220}$ , Å	$d$ , мкм
250	5.932	413	6.3–6.9
300	5.928	430	12.0–12.5
350	5.924	445	7.8–8.4
400	5.920	394	2.9–3.5
450	5.916	395	3.3–4.0
500	5.928	384	2.6–3.1

$D_{220} = \lambda/\beta \cos \theta$  ( $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина на половине высоты дифракционного пика (220)), вначале растут, а затем падают с ростом  $T$  (таблица), достигая максимума при  $T = 350^\circ\text{C}$ . Для оценки размеров был выбран дифракционный пик (220), поскольку он находится на равномерном фоне и не перекрывается с другими пиками. Постоянная ГЦК решетки монотонно падала до  $T = 450^\circ\text{C}$  (таблица), а затем при  $T = 500^\circ\text{C}$  выросла до значения, наблюдавшегося при  $T = 300^\circ\text{C}$ . Для всех  $T$  постоянная ГЦК решетки была заметно меньше таковой для чистого PbS, составляющей  $a = 5.9362 \text{ \AA}$  [10].

Уменьшение параметра элементарной ячейки может быть обусловлено частичной заменой атомов серы на атомы хлора, кислорода или другого элемента с меньшим атомным радиусом. Однако вероятнее всего, что наблюдаемое уменьшение межплоскостных расстояний обусловлено вакансиями в подрешетке серы.

Из измерений ослабления интенсивности дифракционных пиков подложки оценены толщины пленок  $d$  (таблица). Для оценки были использованы известные массовые коэффициенты ослабления излучения для элементов (см. [11]). При оценке полагали также, что коэффициент ослабления излучения материалом пленки такой же, как и чистым PbS. Из таблицы видно, что с увеличением  $T$  толщина пленки уменьшается для всех образцов, кроме выпадающей из этого ряда пленки, полученной при  $250^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Две компоненты фотоотклика

Параметры фотоотклика в целом для всех образцов сильно зависели от температуры получения пленок. Экспериментальные зависимости спадов фотоотклика на резонансной частоте после окончания импульса лазерного излучения описывались в разных случаях экспоненциальной, гиперболической функциями или суммой двух функций (двух экспоненциальных или гиперболической и экспоненциальной). Гиперболические компоненты заметно проявлялись лишь при высоких интенсивностях света, соответствующих потоку фотонов в импульсе  $I > 10^{14}$  фот/см<sup>2</sup>.

Для примера на рис. 2 показан фотоотклик на резонансной частоте для пленки PbS, полученной при

$T = 350^\circ\text{C}$ . Из рисунка видно, что кинетика спада фотоотклика хорошо описывается одной экспоненциальной функцией с характеристическим временем спада  $\sim 200$  нс. Для пленок, полученных при более высоких температурах подложки, характерны две экспоненциальные компоненты фотоотклика: „быстрая“, с характери-

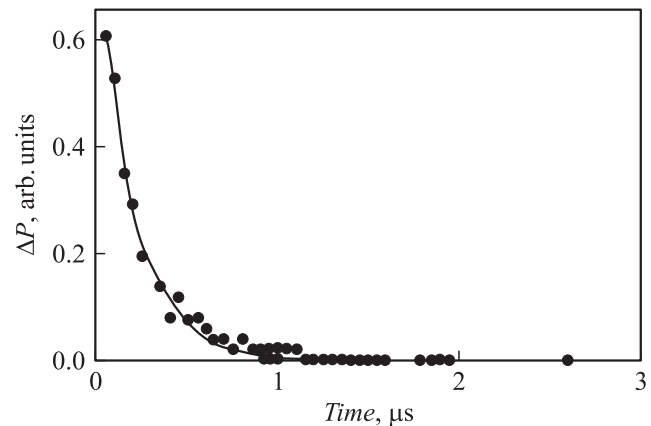


Рис. 2. Фотоотклик пленки PbS с примесью хлора, полученной при  $T = 350^\circ\text{C}$ .

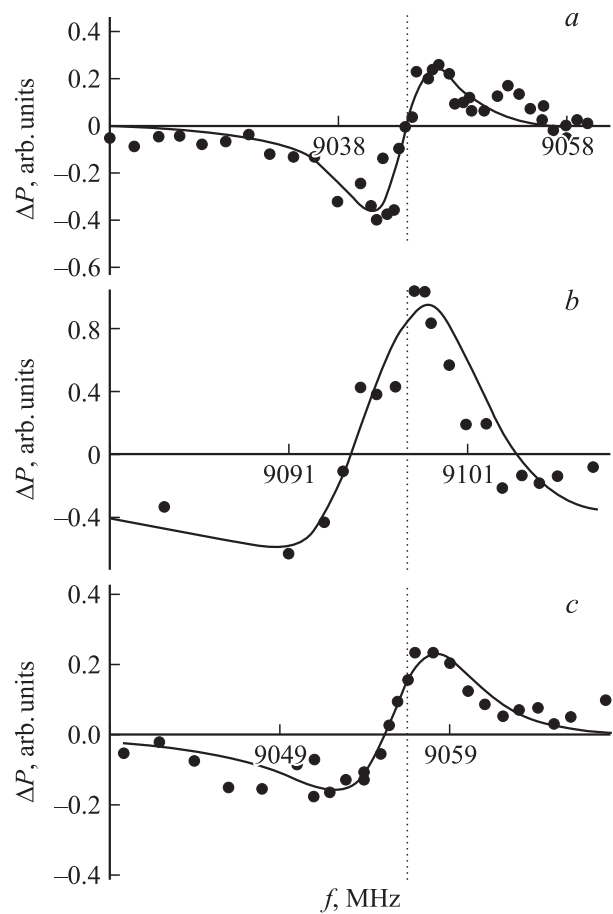
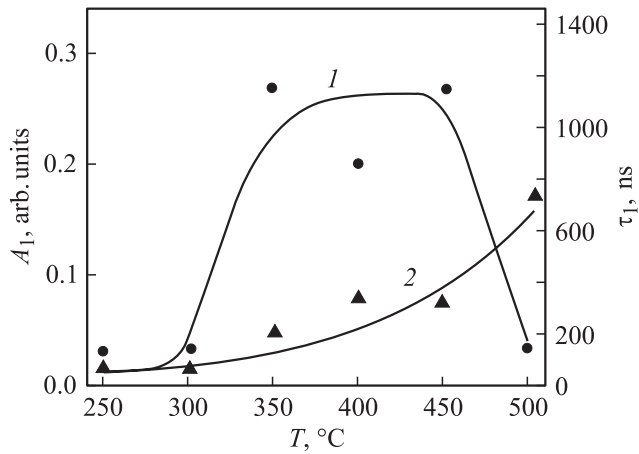


Рис. 3. Формы частотных зависимостей фотоотклика для пленок, полученных при температурах 250 (a), 450 (b) и  $500^\circ\text{C}$  (c).  $I = 3.1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> (за импульс). Пунктиром показана резонансная частота.



**Рис. 4.** Зависимость амплитуды (1) и характеристического времени спада быстрой компоненты (2) от  $T$  для PbS, легированного Cl.  $I = 1.3 \cdot 10^{13}$  фот/см<sup>2</sup> (за импульс).

стическими временами  $\tau_1 \approx 100\text{--}800$  нс, и „медленная“, с характеристическими временами  $\tau_2 \approx 3\text{--}16$  мкс:

$$\Delta P(t) \propto A_1 \exp\{-t/\tau_1\} + A_2 \exp\{-t/\tau_2\}. \quad (6)$$

Здесь  $A_1$ ,  $A_2$  — амплитуды компонент,  $t$  — время, отсчитываемое от конца импульса лазера.

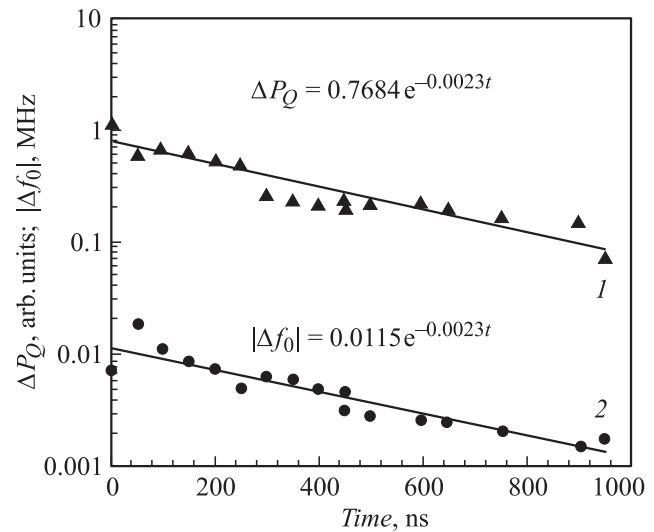
Форма частотной зависимости фотоотклика также была разной для образцов, полученных при разных  $T$ . На рис. 3 показаны частотные зависимости фотоотклика в момент времени  $t = 50$  нс для нескольких образцов. Для пленок, полученных при  $T < 350^\circ\text{C}$ , (рис. 3, *a*) форма частотной зависимости относительно резонансной частоты имеет антисимметричный характер. Фотоотклик на резонансной частоте очень мал. При повышении  $T$  до  $450^\circ\text{C}$  форма частотной зависимости становится все более симметричной (рис. 3, *b*). При температуре получения пленок  $T = 500^\circ\text{C}$  (рис. 3, *c*) частотная зависимость фотоотклика снова становится несимметричной.

На рис. 4 приведена зависимость от температуры характеристических параметров фотоотклика, определяемых на резонансной частоте при аппроксимации спадов формулой (6). Данные для образца, полученного при  $T = 250^\circ\text{C}$ , приведены для частоты, соответствующей максимуму фотоотклика (на резонансной частоте амплитуда равна нулю). Наблюдаются два характерных температурных диапазона:  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  и  $350\text{--}500^\circ\text{C}$ . При низких температурах получения пленок ( $T < 350^\circ$ )  $\tau_1$  практически не меняется. При  $T > 300^\circ$  начинается резкий рост  $A_1$ , монотонно растет и  $\tau_1$ . Далее  $A_1$  увеличивается примерно на порядок (при  $T = 350\text{--}450^\circ\text{C}$ ).

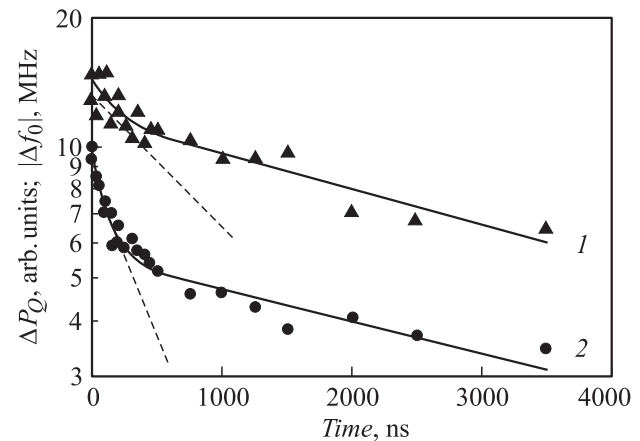
Уменьшение амплитуды быстрой компоненты  $A_1$  для пленки PbS, полученной при  $T = 500^\circ\text{C}$  (рис. 4), трудно связать с уменьшением толщины пленки, так как толщина меньше всего лишь на 10% относительно пленки, полученной при  $T = 400\text{--}450^\circ\text{C}$  (см. таблицу). Более вероятно, что в пленках, полученных при  $T > 450^\circ\text{C}$ , изменяется природа фотоотклика. Действительно, несмотря на невысокую воспроизводимость данных для пленок,

полученных при  $T = 500^\circ\text{C}$ , видно, что среднее значение  $\tau_1$  монотонно растет до предельных температур, но частотная зависимость становится несимметричной (рис. 3). Несимметрия частотной зависимости может служить причиной кажущегося падения амплитуды фотоотклика на резонансной частоте.

Как отмечалось выше, анализ закономерностей изменения формы частотных зависимостей фотоотклика с течением времени позволяет разделить вклады  $\Delta P_Q$  и  $\Delta P_f$  для всех значений времени после окончания импульса света и таким образом получить зависимости СВЧ фотопроводимости и фотодиэлектрического эффекта от времени. Кроме того, так как величина и знак  $\Delta f_0$  в формуле (2) зависят от обеих частей комплексной диэлектрической проницаемости (действительной и мнимой), на основании частотных зависимостей фотоотклика могут быть сделаны предположения о состоянии носителей заряда, ответственных за фотоотклик.



**Рис. 5.** Кинетика спада  $P_Q$  (1) и  $|\Delta f_0|$  (2) для пленки PbS, полученной при  $T = 450^\circ\text{C}$ .  $I = 3.1 \cdot 10^{13}$  фот/см<sup>2</sup> (за импульс).



**Рис. 6.** Кинетика спада  $\Delta P_Q$  (1) и  $|\Delta f_0|$  (2) для пленки PbS, полученной при  $T = 500^\circ\text{C}$ .  $I = 3.1 \cdot 10^{13}$  фот/см<sup>2</sup> (за импульс).

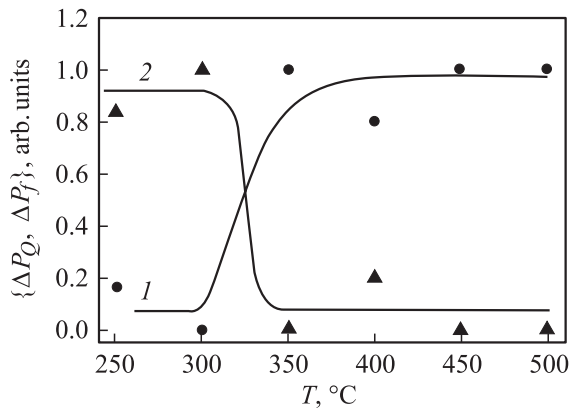


Рис. 7. Зависимости относительных вкладов  $\Delta P_Q$  (1) и  $\Delta P_f$  (2) в фотоотклик от температуры получения пленок PbS.  $I = 3 \cdot 10^{13}$  фот/см<sup>2</sup>.

Результат разделения вкладов СВЧ фотопроводимости и фотоэлектрического эффекта на основании частотных зависимостей рис. 3 для  $T = 450$  и  $500^\circ\text{C}$  показаны на рис. 5 и 6. Видно, что в первом случае приведенные величины спадают с одинаковой скоростью. Этот факт в соответствии с соотношением (2) свидетельствует о том, что ответственным за отрицательное смещение резонансной частоты является первый член в правой части (2), т.е. изменение действительной части диэлектрической проницаемости. Отсюда можно сделать вывод, что в пленках, полученных при  $T = 450^\circ\text{C}$ , с момента времени  $t > 50$  нс имеет место равновесие между носителями тока в зоне и на мелких ловушках. По-видимому, аналогичная ситуация свойственна все пленкам, полученным при  $T \leq 450^\circ\text{C}$ .

Закономерности спадов СВЧ фотопроводимости и фотоэлектрического эффекта для пленки, полученной при  $500^\circ\text{C}$ , (рис. 6) на временах  $t > 800$  нс аналогичны. Скорости спадов близки между собой. По-видимому, с этого момента времени, так же как в пленках, полученных при меньшей температуре, устанавливается равновесие между носителями тока зоны и мелкими ловушками. Однако при  $t < 800$  нс скорость спада сдвига резонансной частоты резонатора примерно в 2 раза больше скорости спада изменения добротности.

Можно предположить две причины такого различия скоростей. Первая — это дополнительный вклад в фотоотклик носителей тока другого знака. Такая ситуация обсуждалась в [8] для СВЧ фотопроводимости широкозонного полупроводника бромида серебра, но не нашла убедительной поддержки. Вторая, более вероятная, — вклад свободных носителей тока, ни разу не попадавших на ловушки. Во втором случае в соответствии с соотношением (2) ответственным за отрицательное смещение резонансной частоты является второй член в правой части соотношения, т.е. изменение мнимой части диэлектрической проницаемости.

На рис. 7 приведены рассчитанные на основе данных, аналогичных приведенным на рис. 4, значения вкладов

$\Delta P_Q$  и  $\Delta P_f$  в начальный момент времени после импульса лазерного излучения для пленок, полученных при разных температурах. Для учета возникающего при измерении разных образцов разброса добротности резонатора с неосвещенным образцом кривые нормированы на полную амплитуду фотоотклика  $\Delta P$ . Видно, что при температурах ниже  $350^\circ\text{C}$  основной вклад в поглощение резонатора дает фотоэлектрический эффект  $\Delta P_f$ , выше  $350^\circ\text{C}$  — фотопроводимость  $\Delta P_Q$ .

### 3.3. Природа носителей тока, ответственных за фотоотклик

Обычно надежным способом определения знака свободных носителей тока в измерениях СВЧ поглощения, вызванного воздействием света на широкозонные полупроводники, считается наблюдение влияния положительного или отрицательного заряда примеси на кинетику спада фотоотклика. Однако для узкозонных полупроводников, в частности для PbS, интерпретация таких данных проблематична, и в настоящее время работа не завершена. С другой стороны, естественно предположить, что под действием света в PbS  $n$ -типа проводимости основной вклад в СВЧ поглощение будут давать электроны.

Если принять такое предположение, то можно высказать некоторые соображения о том, как соотношения вкладов свободных и локализованных электронов в фотоотклик СВЧ поглощения зависит от температуры получения пленок. Согласно [8], наибольший отрицательный сдвиг частоты должны вызвать электроны, локализованные на мелких ловушках, поэтому антисимметричная частотная зависимость амплитуды фотоотклика (рис. 3, а) относительно резонансной частоты (при  $\Delta f_0 < 0$ ) свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе свободных носителей. При повышении  $T$  до  $450^\circ\text{C}$  форма частотной зависимости становится все более симметричной (уменьшается абсолютная величина  $\Delta f_0$ ), что может быть связано с увеличением вклада свободных электронов. При  $T = 500^\circ\text{C}$  (рис. 3, с) частотная зависимость фотоотклика снова становится несимметричной, что свидетельствует о новом изменении соотношения вкладов свободных и захваченных электронов.

Это предположение согласуется с кинетикой спадов изменения добротности и изменения частоты, если считать, что вклад в СВЧ фотопроводимость в основном дают свободные электроны за счет изменений в  $\epsilon''$ , а в фотоэлектрический эффект основной вклад дают электроны, захваченные на ловушки, за счет изменений в  $\epsilon'$ . Симбатность изменений сдвига частоты и добротности при временах  $> 800$  нс (рис. 6), вероятно, свидетельствует об установившемся равновесии по электронам между зоной проводимости и ловушками к этому времени.

Кинетика спадов  $\Delta P_Q$  (рис. 5, кривая 1) и  $|\Delta f_0|$  (рис. 5, кривая 2) для PbS, полученного при  $T = 450^\circ\text{C}$ , заметно отличается от данных рис. 6. Быстрые компоненты здесь отсутствуют, изменения обеих величин симбатны, как в предыдущем случае на временах  $t > 800$  нс.

Вероятно, в данном случае основной вклад в СВЧ фотопроводимость дают электроны, вторично освобожденные из ловушек. Скорость спада фотоотклика определяется в этом случае конкуренцией двух процессов: процесса термического освобождения локализованных электронов и ловушек и процесса рекомбинации электронов на ловушках с межузельными ионами. При  $T = 500^\circ\text{C}$  вклад в поглощение резонатора на временах  $t < 800$  нс в основном дают свободные электроны, ни разу не побывавшие на ловушках. Детальная природа ловушек не ясна, особенно в связи с тем, что PbS имеет малую ширину запрещенной зоны. Однако можно высказать некоторые соображения о влиянии условий синтеза на свойства пленок.

### 3.4. Влияние условий синтеза на электрон-ионные процессы

Отметим прежде всего, что в целом во всем температурном интервале получения пленок постепенно растет характеристическое время спада быстрой компоненты фотоотклика (рис. 4). Этот факт свидетельствует, что скорость процессов гибели носителей заряда постепенно уменьшается. В принципе это может происходить из-за уменьшения либо концентрации ловушек, либо дефектов (межузельных ионов).

Однако данные рис. 4 и 7 при рассмотрении вместе с таблицей свидетельствуют о более тонких особенностях. В частности, можно видеть, что существенные изменения свойств получаемых пленок PbS происходят в районе температур  $T_{\text{cr}} = 300\text{--}350^\circ\text{C}$ . Действительно, в области  $T = T_{\text{cr}}$  на порядок величины возрастает амплитуда быстрой компоненты фотоотклика (рис. 4, кривая  $I$ ), растет размер зерна (таблица). Если учесть, что дефекты типа межузельных ионов свинца ( $\text{Pb}_i$ ) эффективно уменьшают размер зерна, то следует принять резкое уменьшение концентрации дефектов типа  $\text{Pb}_i$  с ростом температуры подложки до  $T_{\text{cr}}$ .

В области  $T > T_{\text{cr}}$  основной вклад в фотоотклик дают изменения добротности резонатора, т.е.  $\Delta\epsilon''$ . Это явное свидетельство в пользу роста вклада в фотоотклик свободных носителей тока. Однако характер фотоотклика в этой области изменяется более плавно. Амплитуда быстрой компоненты фотоотклика практически не меняется, хотя время спада продолжает расти. Вероятно, в этой области не происходит радикальных изменений в концентрации дефектов. Скорее всего, в этой области происходят качественные изменения дефектов. Например, можно предположить, исходя из модели термодеструкции тиомочевинного комплекса [12], что в пленках, полученных методом пиролиза, формируются дефекты типа  $\text{Cl}_S$ . При повышении температуры подложки  $\text{Cl}$  улетучиваются и в пленке остаются дефекты типа  $V_S$ , причем концентрация вакансионных дефектов с ростом температуры повышается. По-видимому, при дальнейшем повышении температуры  $V_S$  заполняются кислородом, образуются дефекты  $O_S$ , которые не являются активными ловушками для электрона.

Авторы признательны канд. хим. наук Ю.В. Метелевой за помощь в проведении синтеза соединений PbS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 03-03-32202 и № 02-03-32322.

### Список литературы

- [1] В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Г.А. Казанцев, Ю.П. Бутров, Л.Я. Лебедева. *Фотоприемники на основе халькогенидов свинца в ГУП НПО „Орион“ и перспективы развития*. <http://www.vimi.ru/applphys/appl-99/99-2/99-2-16r.htm>
- [2] S. Pizzini, N. Butta, M. Acciary, M. Acciari. *Springer Proc. Phys.*, **54**, 178 (1991).
- [3] В.Г. Ерофеичев, Л.И. Курбатов. *ФТТ*, **1**, 133 (1959).
- [4] Г.Ф. Новиков, Б.И. Голованов, А.В. Чукалин, Н.А. Тихонина. *ЖНиПФ*, **42** (4), 1 (1997).
- [5] R.J. Deri, J.P. Spoonhower. *Photogr. Sci. Eng.*, **28** (3), 92 (1984).
- [6] Я.А. Угай, О.Б. Яценко, В.Н. Семенов, Е.М. Авербах. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **9** (11), 2055 (1973).
- [7] Г.Ф. Новиков, С.Г. Неманов, М.В. Алфимов. *Опт. и спектр.*, **75** (6), 1244 (1993).
- [8] R.J. Deri, J.P. Spoonhower. *Phys. Rev. B*, **25** (4), 2821 (1982).
- [9] Ю.В. Метелева, А.В. Наумов, Н.Л. Сермакшева, В.Н. Семенов, Г.Ф. Новиков. *Хим. физика*, **20**, **9**, 39 (2001).
- [10] *Powder diffraction file, JCPDS — Inter. Center for Diffractional Data* (Swarthmore, 1989) 5-592.
- [11] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (М., Металлургия, 1982) с. 632.
- [12] В.Н. Семенов. Автореф. докт. дис. (Воронеж, 2002).

Редактор Л.В. Шаронова

### Microwave photoconduction and photodielectric effect in thin PbS films prepared from thiocarbamide coordination compounds

N.L. Sermaksheva, G.F. Novikov, Yu.M. Shulga, V.N. Semenov\*

Institute of Problems of Chemical Physics,  
142432 Chernogolovka, Russia

\* Voronezh State University,  
394693 Voronezh, Russia

**Abstract** Parameters of the photo-response of the microwave absorption caused by short pulse of a nitrogen laser (337 nm, 10 ns) in micron-thick films of PbS have been studied by the cavity method in the „3-cm“ frequency range. The photo-response was a function of the generator frequency, the light intensity, and fabrication conditions. The films were prepared by the pulverization method from thiocarbamide coordination compounds as the substrate was heated up to 250–500°C. Using the analysis of the photo-response frequency dependencies, both the „photoconductivity“ and the „photo-dielectric effect“ have been studied, which results in changes of the cavity quality factor and the resonance frequency, respectively.