

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ СЕТЧАТОГО ТИПА НА ОСНОВЕ PbCdSe(I)

© 2010 г. Ю. М. Спивак, В. А. Мошников

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

имени В.И. Ульянова «ЛЭТИ»

Поступила в редакцию 30.10.2008 г.

Исследовались особенности строения фоточувствительных наноструктурированных поликристаллических слоев на основе $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se(I)}$ методом атомно-силовой микроскопии. Предложена методика и проведены исследования изменения концентрации и типа проводимости по глубине зерна по данным локальных вольт-амперных характеристик, измеренных через туннельно-прозрачный барьер при последовательном травлении поликристаллического слоя.

ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллические халькогениды свинца используются для детекторов и излучателей инфракрасного (ИК) диапазона 2–5 мкм с середины XX века [1–3]. Повышение эффективности фоточувствительных и фотолюминесцентных элементов остается крайне важной задачей, так как на их основе возможно создание неохлаждаемых оптоэлектронных приборов, работающих в среднем ИК-диапазоне. В настоящее время улучшение параметров фотоприемников и излучателей достигается, как правило, путем целенаправленного легирования на различных этапах получения и активации слоев [4, 5].

Фоточувствительные и светоизлучающие наноструктурированные слои халькогенидов свинца представляют собой сложную гетерофазную систему [6, 7]. Образование различных оксидных фаз на поверхности зерен и в межзеренных границах зависит не только от условий окисления, но и от величины отклонения от стехиометрии состава исходного слоя халькогенида свинца (рис. 1). Отклонение состава от стехиометрии влияет на тип и концентрацию носителей заряда в слоях и, кроме того, может оказать влияние на состав оксидных фаз, обладающих различной шириной запрещенной зоны. Помимо фазового состава эффективность работы фоторезистора будет определяться структурой слоев. Сетчатая перколяционная структура считается более эффективной по сравнению со сплошным слоем для фотодетекторов резистивного типа. Для поликристаллических фоточувствительных слоев оптимальный средний размер зерна должен быть порядка $1/\alpha$, где α – коэффициент оптического поглощения. Значение $\alpha \approx 2 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ соответствует диаметру зерна ~0.5 мкм. На всех этапах термических процессов изготовления и сенсibilизации фоточувствительных слоев происходит перераспреде-

ление элементов, сопровождающееся изменением концентрации носителей заряда. Целенаправленное изменение условий обработки позволяет дополнительно усилить эффект фотопроводимости при создании p – n -перехода внутри зерен.

Структура и свойства тонкой поликристаллической пленки определяется множеством технологических факторов: составом и свойствами шихты; материалом и физико-химическими свойствами поверхности подложки; материалом тигля; условиями осаждения слоев на подложку и режимами активации. Многообразие физико-химических процессов, протекающих на поверхности, внутри и на границах

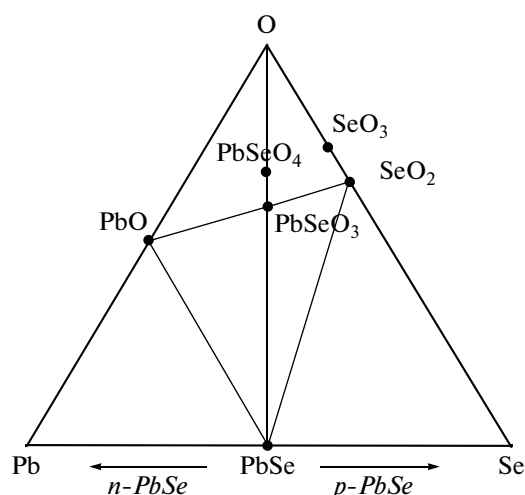


Рис. 1. Диаграмма сосуществующих фаз системы Pb–Se–O. Представлены только основные разрезы, иллюстрирующие особенности образования оксидных фаз в зависимости от отклонения от стехиометрии на начальном этапе окисления (верхняя часть диаграммы еще не до конца изучена).

зерен, строение слоев могут приводить к реализации различных механизмов фоточувствительности и фотолюминесценции.

Отсутствие эффективных методов контроля состава и строения наноструктурированных поликристаллических слоев на основе халькогенидов свинца на всех этапах их формирования ограничивает оптимизацию технологии получения и возможность направленного синтеза структур заданного дизайна. Методы сканирующей зондовой микроскопии потенциально способны обеспечить высокую локальность при исследовании поверхностей слоев в различных аналитических откликах. Таким образом, развитие методик на основе атомно-силовой микроскопии для анализа структуры и свойств халькогенидов свинца на наноуровне и исследование природы физических процессов, влияющих на изменение свойств наноструктурированных объектов в целом, является актуальным и представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы приборные фоточувствительные структуры на основе легированных йодом твердых растворов $Pb_xCd_{1-x}Se$ ($x = 0-0.18$ мольных доль) после различных обработок. Пленки $Pb_xCd_{1-x}Se$ формировались термическим испарением в вакууме методом горячей стенки на стандартных вакуумных установках типа УВН-71 [2]. Активация слоев происходила в йодсодержащей атмосфере. Исследования поверхности образцов проводились в контактном режиме работы атомно-силового микроскопа при комнатной температуре на воздухе (зондовая станция Ntegra Terra, NT-MDT, Зеленоград).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОГРАФИИ СЛОЕВ

Как видно из рис. 2, изготовленные фоточувствительные активированные слои на основе $PbCdSe$ обладают перколяционной структурой сетчатого типа. Из рис. 2б видно, что границы контактирующих между собой зерен путем технологических обработок приведены в метастабильное состояние: преимущественно границы расположены под углом 120° по отношению друг к другу, т. е. механические напряжения на границах соседних зерен уравнивают друг друга. Шероховатость оксидного слоя в пределах зерна составила менее 5–6 нм.

Для изучения строения слоя $PbCdSe$ оксидное покрытие удаляли в насыщенном водном растворе Трилон-В. Как видно из данных топографии (рис. 3), кристаллиты $PbCdSe$ компактно расположены, границы на стыке зерен также механически уравновешены. Видно, что каждая “ветка” перколяционной сетки окисленного слоя состоит из трех–четырех кристаллитов $PbCdSe$ в толщину, что повышает надежность при эксплуатации фоточувствительного слоя.

ЛАТЕРАЛЬНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ СЛОЕВ

Для более детального анализа строения фоточувствительных слоев в качестве аналитического сигнала использовалась величина поперечного изгиба кантилевера (латерально-силовая микроскопия), также проводилась силовая литография зондом атомно-силового микроскопа.

Латерально-силовая микроскопия (ЛСМ) в случае гладких поверхностей позволяет диагностировать участки с различным фазовым составом по величине угла закручивания кантилевера (торсионного изгиба кантилевера), регистрируемого оптической системой (фотодетектор) [8]. В случае гладкой, но разнородной по химическому составу поверхности можно визуализировать участки поверхности, различающиеся по фазовому составу. В случае развитой поверхности такой метод позволяет выявить мелкие особенности рельефа поверхности. Силовая литография зондом с относительно жестким кантилевером ($k > 5.5$ Н/м) в принципе позволяет провести сечение зерна и исследовать его внутреннее строение.

По данным ЛСМ, при сопоставлении с данными топографии, полученными в контактном режиме при одновременной регистрации латеральных сил, было обнаружено, что повышение фоточувствительности коррелирует с образованием на поверхности зерен субзеренной системы. Из рис. 4. видно, что такие новообразования покрывают практически всю поверхность зерен с оксидным покрытием. Характерные размеры таких новообразований: диаметр $\sim 100-200$ нм, высота $\sim 5-10$ нм. Необходимо отметить, что разброс образований по размерам (особенно по высоте) относительно невелик по сравнению с характерными размерами зерен поликристаллической пленки. Так как шероховатость в пределах одного зерна составляла менее 5–6 нм, можно предположить, что такие образования являются выделениями второй фазы. В работе [9] в образцах, полученных в близких условиях, по данным температурной зависимости внутреннего трения было обнаружено выделение второй фазы, связываемое с появлением жидкой фазы PbI_2 . Возможно, за счет деформационных напряжений при соответствующем режиме охлаждения нанопреципитаты выводятся на поверхность, в результате чего улучшается структура зерна.

Для непосредственного изучения внутреннего строения зерен были проведены эксперименты по механическому сечению зерен зондом АСМ. Для проведения силовой литографии в работе были использованы кремниевые зонды для полуконтактного режима ($R_{закр} \geq 10$ нм, константа жесткости $k \approx 5.5-10$ Н/м). Результаты эксперимента по механическому сечению зерна зондом приведены на рис. 5. По данным рис. 5 можно оценить толщину оксидного покрытия зерен, которая составляла $\sim 10-12$ нм. Методическая возможность оценки толщины важна

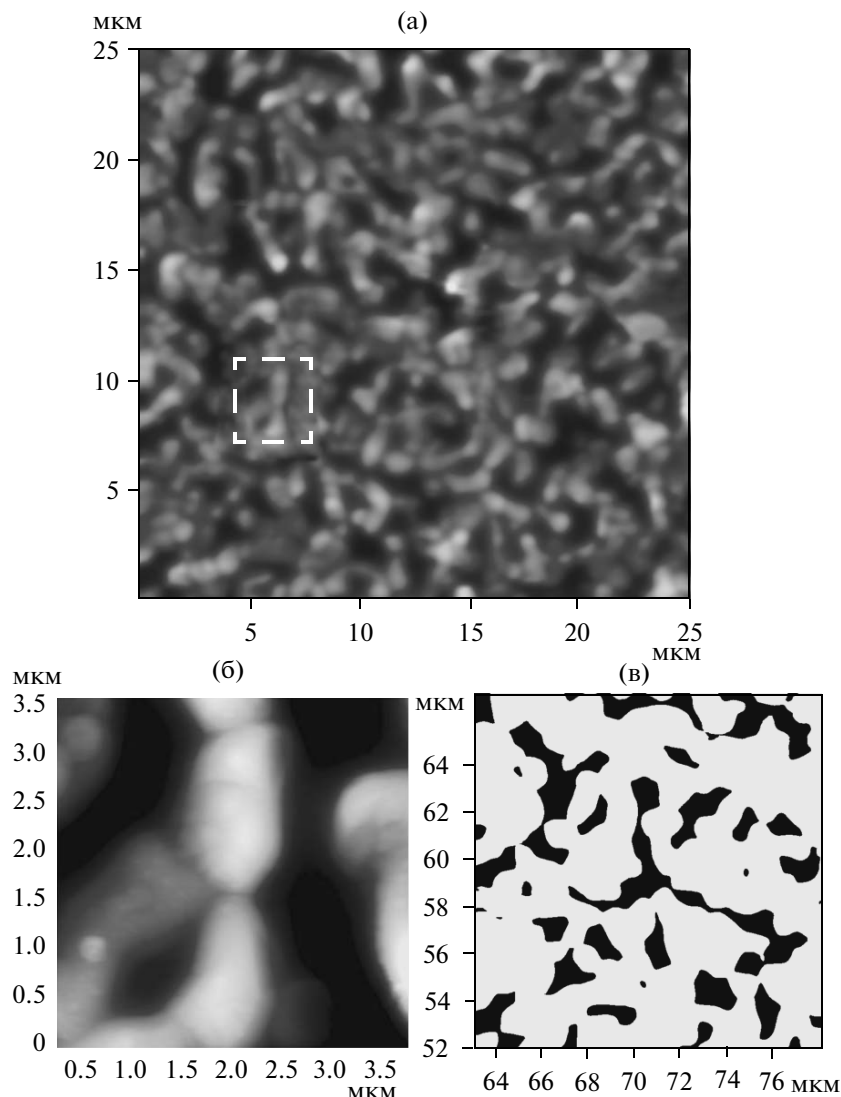


Рис. 2. Топография поликристаллического слоя PbCdSe: размер изображения 10×10 мкм (а); увеличенный участок поверхности (б) — стык трех зерен, границы которых расположены под углом 120° друг к другу; перколяционная сетка (контрастное изображение выделенного участка на рис. 2а) (в).

для оптимизации технологических условий сенсibilизирующего отжига.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК PbCdSe(1) ПО ГЛУБИНЕ ЗЕРНА

Определение концентрации носителей заряда методами, основанными на кинетических эффектах, в сенсibilизированных наноструктурированных поликристаллических слоях на основе халькогенидов свинца затруднено наличием барьерной структуры со сложным механизмом протекания тока. Возможность определения концентрации носителей заряда по спектрам отражения (положение минимума плазменной частоты отражения на сво-

бодных носителях заряда), безусловно, представляет большой интерес, но ограничена диапазоном концентраций (более $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и является лишь усредненной характеристикой по толщине слоя [10].

Для обеспечения высокой локальности измерений с учетом возможности изменения типа носителей заряда по глубине зерна, в данной работе было предложено исследовать локальные вольт-амперные характеристики приборных фоточувствительных структур на основе поликристаллических слоев $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ при послойном стравливании диэлектрического слоя.

Готовые фоточувствительные приборные структуры подвергались следующей обработке: относительно толстое диэлектрическое покрытие стравливалось в насыщенном водном растворе Трилон-В в течение 15–45 мин, затем образцы хранились в воз-

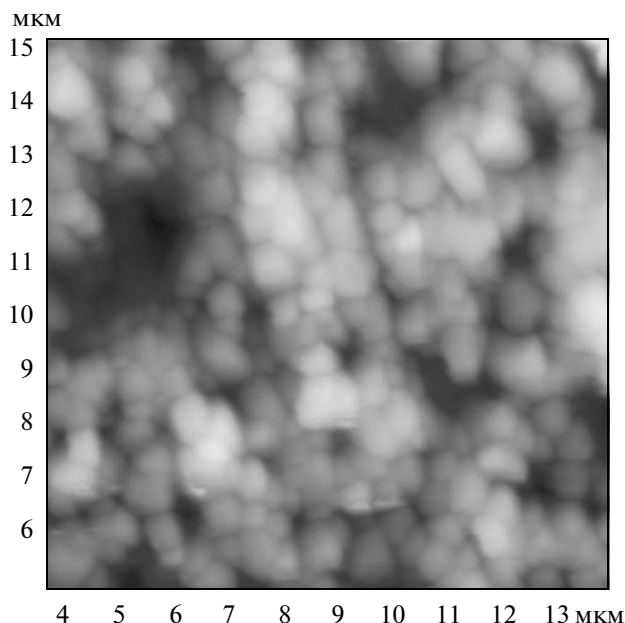


Рис. 3. Топография поликристаллического слоя PbCdSe после удаления оксидного покрытия (размер изображения 10×10 мкм).

душной атмосфере в течение одного–трех дней. Цикл травление–выдержка на воздухе повторяли несколько раз. Контроль образования диэлектрической фазы на поверхности слоя осуществляли по значению сопротивления растекания сразу после

удаления оксидного покрытия и по его изменению в процессе хранения. Положение зонда выбирали по данным топографии. При измерении локальных ВАХ через оксидное покрытие именно в контактном режиме атомно-силового микроскопа падение напряжения между зондом и полупроводником происходит, в основном, на оксидной оболочке зерна, а не на воздушном зазоре между зондом и поверхностью образца (туннельная микроскопия). В этом случае информация, содержащаяся в ВАХ, характеризует оксидное покрытие зерна и позволяет исследовать его свойства.

На рис. 6 в качестве примера приведены типичные ВАХ в зависимости от номера цикла травления. Как видно по данным эксперимента, все ВАХ нелинейны и близки друг другу. Характер ВАХ близок к симметричному, но центр симметрии кривых $I(U)$ смещен относительно начала координат ($U = 0$ В). Известно, что сдвиг ВАХ по данным ЛТС может быть связан с концентрацией и типом примеси в материале. Так, сдвиг ВАХ в область отрицательных значений напряжения, очевидно, характерен для полупроводников p -типа проводимости, что связано со смещением положения уровня Ферми в материале [11].

Таким образом, по характеру ВАХ на разных стадиях цикла травления видно, что слой полупроводника под оксидным покрытием, сформированным при сенсibiliзирующем отжиге, обладает p -типом проводимости. В центре зерна наблюдается постепенная смена преобладающих носителей заряда: центр зерна обладает n -типом проводимости (рис. 6).

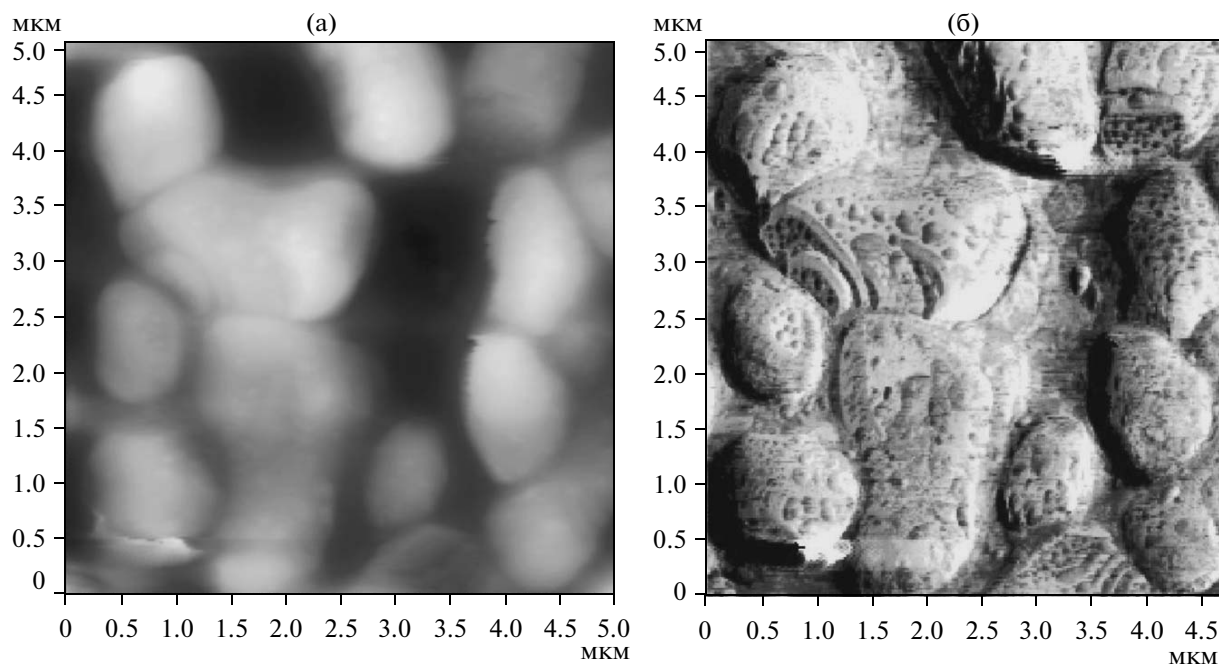


Рис. 4. Поверхность фоточувствительного поликристаллического слоя $Pb_xCd_{1-x}Se(I)$: топография в контактном режиме (а); данные латерально-силовой микроскопии (б).

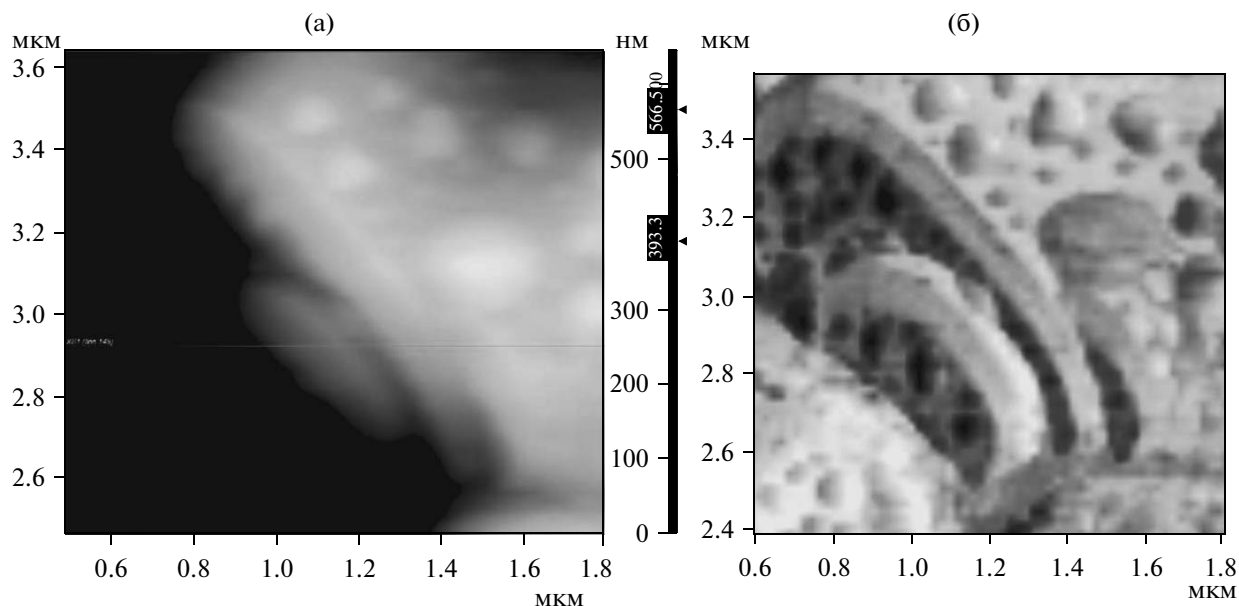


Рис. 5. Изображение топографии разреза зерна (а) и того же участка поверхности по данным ЛСМ (б).

Эти выводы косвенно подтверждаются результатами измерений концентрации носителей заряда в слоях n -PbSe/Si до и после отжига по положению плазменного минимума на спектральной зависимости коэффициента отражения [10].

Полученные экспериментальные результаты позволили определить, что анализируемый фоточувствительный слой представляет собой структуру с внутренним p - n -переходом (рис. 7). При падении излучения с длиной волны в диапазоне чувствительности исследуемого материала (как правило, 2–5 мкм) на внутризеренном p - n -переходе происходит разделение пары электрон–дырка в области объемного заряда, что повышает время жизни носителей заряда. Перенос фототока может осуществляться как по одному, так и по двум каналам проводимости (n - и p -каналы, рис. 7) носителями заряда обоих типов, что повышает чувствительность и величину отклика фоторезистивного датчика. Отметим, что в таких структурах с внутренним p - n -переходом менее резко (по сравнению с резистивными структурами) выступает противоречие между условием повышения быстродействия и достижением высокой чувствительности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что применение контактной атомно-силовой микроскопии в комбинации с латерально-силовой микроскопией и силовой зондовой литографией позволяет проводить диагностику нановыделений как на поверхности, так и внутри зерен поликристаллических слоев на основе селенида свинца, а также позволяет установить толщину диэлектрического оксидного по-

крытия зерен, что является важным при отработке технологических условий сенсбилизирующих отжига. Результаты экспериментов показали, что внутренний объем зерна является гетерофазным, рекристаллизация поликристаллических слоев на основе $Pb_xCd_{1-x}Se(I)$ в процессе активационного отжига приводит к выделению нанопаз в объеме зерна с тенденцией их вытеснения на поверхности зерна под слой оксида.

Разработанный комплекс диагностики поликристаллических слоев селенида свинца на основе реги-

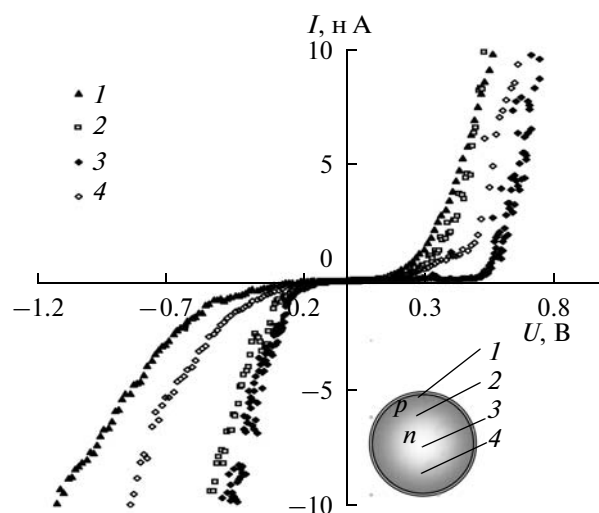


Рис. 6. Изменение положения ВАХ относительно $U = 0$ В в зависимости от стадии цикла травления. На вставке внизу справа приведено схематическое изображение разреза зерна.

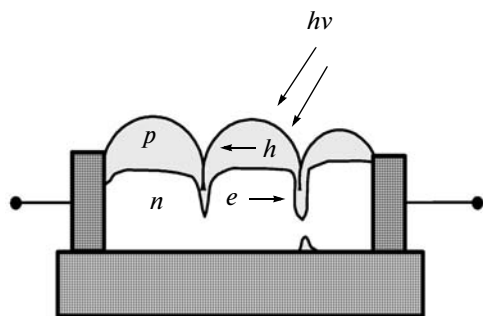


Рис. 7. Схема разреза фоточувствительного слоя с p – n -переходом и двумя каналами проводимости (цепочка зерен условно представлена тремя зернами).

страции ВАХ впервые позволил проводить контроль электрофизических свойств наноструктурированных фоточувствительных структур, включая контроль образования p – n -переходов внутри зерна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 560 с.
2. Буткевич В.Г., Бочков В.Д., Глобус Е.Р. // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66.
3. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
4. Гамарц А.Е., Лебедев В.М., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1195.
5. Гамарц А.Е., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 6. С. 683.
6. Голубченко Н.В., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. // Матер. электронной техники. 2005. № 1. С. 23.
7. Гамарц Е.М., Голубченко Н.В., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б. // СПб. журн. электроники. 2003. № 4. С. 25.
8. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Н. Новгород: Ин-тут физики микроструктур РАН, 2004. С. 114.
9. Гамарц А.Е. Фотолуминесценция в поликристаллических слоях на основе твердых растворов селенида свинца–селенида кадмия. Автореф. ... к.ф.-м.н. СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005. 18 с.
10. Гамарц А.Е., Кангаева Ю.М., Мошников В.А. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 39. Вып. 6. С. 667.
11. Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / Ред. Шик А.Я. СПб.: Наука, 2001. 52 с.

Peculiarities of Photosensitive Polycrystalline PbCdSe(I) Layers with Network-Like Structure

Yu. M. Spivak and V. A. Moshnikov

The photosensitive nanoscale polycrystalline $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se(I)}$ layers were studied by atomic force microscopy. The investigations of charge carrier concentration and changes of conductivity type depending on grain depth were carried out by proposed technique which included analysis of local I – V curves measured through tunnel potential barrier in dependence on stage of sample etching cycle.