

晶粒間层势垒在硫化鉛多晶薄膜 光电导中的作用*

吳 啓 李 平

提 要

本文研究了热处理对 PbS 薄膜电导性及光电导性的影响,测定了薄膜的噪音頻譜和信号噪音比与热处理温度的关系。对实验的分析结果表明,在所研究的薄膜中存在晶粒間层载流子势垒,它們对膜的电阻、光电导性及噪音有重要的作用。

一、引 言

对 PbS 型光电导薄膜的光电导机构已提出了許多不同的看法。总结起来可以分为三类。一类是体内理論^[1],认为 PbS 薄膜光电导純粹是晶粒体内的行为。氧化热处理的敏化过程是使晶粒内部及表面引入少数载流子陷阱,結果导致光生多数载流子寿命增加,使薄膜的光电导灵敏度提高。第二类为 $p-n$ 結理論^[2],认为 PbS 薄膜經氧化热处理后,在原来 n 型的晶粒表面产生了一 p 型层,使薄膜成为許多 PbS $p-n$ 結的串联,薄膜的光电导是这些 $p-n$ 結中产生光电效应的結果。这种机构与第一种不同,它认为薄膜光电导主要是表面效应,而且起作用的主要是少数载流子。第三种看法注意了 PbS 薄膜中晶粒間层氧化物的存在,并认为晶粒間层氧化物組成了载流子的势垒,光电导主要是光生载流子对这些势垒調制的結果。这一机构重視了晶粒間层,并认为参加光电导的主要是多数载流子。上述三种机构中究竟那一种最接近事实,由于沒有有力的实验根据,到目前还没有得到最后的肯定。

本文介绍在我們所研究的 PbS 光电导多晶薄膜中所观察到的一些光电导现象。它們似乎支持第三种机构。

二、PbS 薄膜的氧化热处理效应及薄膜晶粒結構

将 PbS 晶体在真空中升华,使沉积到平玻璃上,然后在大气中进行氧化热处理,即得具有光敏性的薄膜。我們把相同工艺获得的样品以相同的时间在空气中用不同温度加热处理,处理后样品电阻及光电导比灵敏度 $\frac{\Delta R}{R}$ 相对关系曲线示于图 1。由图可以看出,在实验的温度范围内,薄膜的电阻和光电导比灵敏度出现二个峯值。对不同批的薄膜,曲线极大极小的相对值及所对应的温度可有一定程度的变化,但为数甚多的实验結果說明,它們两者随处理温度总有相同的变化規律。較高峯处薄膜的电阻率經過估計約为 PbS 晶粒本征电阻率的一百倍。

* 1961 年 12 月 29 日收到

对不同温度下处理过的样品用金相显微镜观察了它的晶粒结构,发现对应电阻和光导为极大的 PbS 薄膜样品具有整齐均匀的晶粒结构,晶粒间有明显的间界线,而电阻和

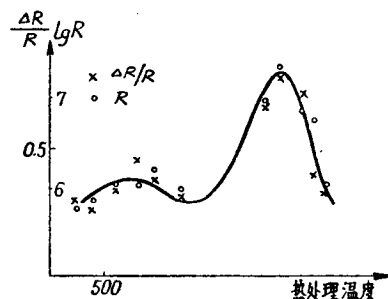


图1 R 及 $\Delta R/R$ 随热处理温度的关系曲线

禁带宽度 0.41 电子伏大致相合。

具有二个峰值的热处理曲线无法用第一种理论来说明,因这一理论是以氧化形成少数载流子陷阱为基础的。对电阻率大大超过 PbS 晶体本征电阻率的样品,则更使人相信

光导较小的 PbS 薄膜样品,晶粒结构却较为紊乱,有许多地方没有明显的晶粒间界线。当样品的处理温度高于第二个电阻和光导极大的对应温度时,样品的晶粒结构出现不均匀和结成球状的大晶粒。晶粒结构显微照片示于图 2 中。

利用红外单色仪测量了所制薄膜的光电导光谱分布,发现所有样品具有相同的分布曲线(见图 3),它们与一般文献中的结果一致。由光电导光谱分布曲线的长波限 $\lambda_{\frac{1}{2}}$,估计出光子阈值与 PbS 晶体的

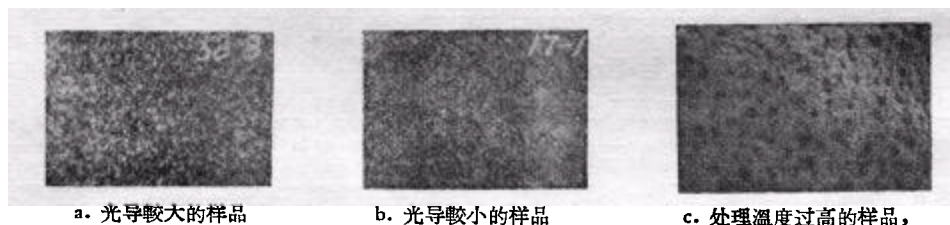


图2 PbS 薄膜金相显微照片(放大倍数:1800)

在这里晶粒边界电阻起着主要作用。薄膜显微观察的结果显然也支持这种论点。

用热探针测定了在不同温度下处理过的样品的电导类型,没有发现一般 $p-n$ 结理论倡议者所提到的在电阻极大值附近必有导电型号变化的规律,并且曾用掺入过量 S 的办法制成原始 p 型 PbS 薄膜,在同样工艺处理下得到的结果与起始为 n 型薄膜的结果是一致的。上述现象似乎说明,用 $p-n$ 结理论来了解我们制得的 PbS 薄膜的光电导性,也是困难的。

从另一方面看来,随处理温度的不同,电阻与光电导比灵敏度总是一致的提高和下降。高阻样品的电阻率比 PbS 本征的电阻率还高得多。光电导光谱分布长波限与 PbS 禁带宽度的一致等等实验事实,用文献[3]中对 Sb_2S_3 多晶薄膜光电导提出的晶粒间层模型,都可以得到很好的解释,并且,这里的晶粒间层势垒很可能是 PbS 晶粒表面在热处理时形成氧化物所引起。不同处理温度电阻及光导曲线的二个峰值,则可以用薄膜结构的变化(晶粒间层的多少和整齐的程度)及不同温度下形成不同氧化物来解释。关于热处理后 PbS 表面的氧化情况,文献中已有叙述,发现在不同处理温度时确会产生各种不同的氧化物^[4]。

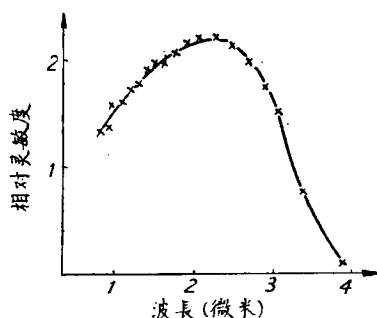


图3 光电导光谱分布曲线

三、PbS 薄膜的噪音頻譜及信号噪音比的研究

除热噪音外, 半导体中的主要噪音是产生复合噪音和过剩噪音(即 $1/f$ 噪音)。文献[5]对存在势垒的多晶薄膜的噪音进行了分析, 按照这一文献中的简单考虑, 由于薄膜中存在晶間势垒調制作用, 晶粒內載流子数目因产生复合引起的起伏, 与光电导信号一样, 将因势垒的存在而被放大。若噪音用图 4 所示的迴路进行測定, 且令負載电阻与样品的电阻相等, 則計算可得多晶薄膜中存在势垒調制时的产生复合噪音电压頻譜为

$$U_n(G - R) = \frac{2\sqrt{\tau} I_{dc}(1 + B)\Delta f^{\frac{1}{2}}}{[n_0 w d L]^{1/2}[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}} \frac{R}{2}, \quad (1)$$

其中 τ ——載流子寿命;

I_{dc} ——直流偏流;

Δf ——頻帶寬度;

w ——样品寬度;

d ——样品厚度;

R ——样品电阻;

$\omega = 2\pi f$ ——測量頻率;

L ——样品电极間距离;

n_0 ——晶粒內部載流子数目;

$$1 + B = \frac{\frac{\Delta\sigma}{\sigma}}{\frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_0}} \text{——存在势垒的薄膜光电导与体内光导之比。}$$

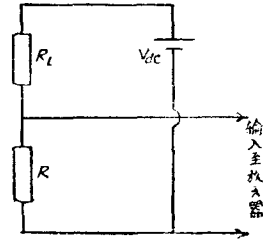


图 4 样品的偏压迴路

半导体中的过剩噪音来源还没有完全搞清, 但一般认为它与电极接触及半导体表面有較大的关系。文献[5]推出薄膜的过剩噪音电压頻譜有以下形式

$$U_{n\frac{1}{f}} = \frac{C' I_{dc}^{U/2} \Delta f^{1/2}}{[f w d L]^{1/2}} \frac{R}{2}, \quad (2)$$

其中 $U \geq 2$, C' 为与薄膜材料、几何大小、表面情况和接触情况有关的常数。

在交变光照下引起的光电导信号电压为

$$U_s = \frac{V_{dc}(1 + B)}{4[1 + (\omega\tau_s)^2]^{1/2}} \frac{\Delta\sigma_0}{\sigma_0}, \quad (3)$$

其中 τ_s 为光电导响应的時間常数。因此当产生复合噪音起主要作用时, 薄膜的信号噪音比为

$$\frac{U_s}{U_n(G - R)} = \frac{\Delta n_0(w d L)^{\frac{1}{2}}}{4(\tau n_0)^{1/2} \Delta f^{1/2}} \frac{[1 + (\omega\tau)^2]^{1/2}}{[1 + (\omega\tau_s)^2]}, \quad (4)$$

它与样品的电阻同时也与晶粒間层势垒存在与否无关。另一方面当主要为 $1/f$ 噪音时, 信号噪音比为

$$\frac{U_s}{U_{n\frac{1}{f}}} = \frac{(w d L)^{\frac{1}{2}} \Delta n_0}{2 C' I_{dc}^{U-1} n_0 \Delta f^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{f}{1 + (\omega\tau_s)^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

若 C' 与电阻无关, 则 U_s/U_{n1} 随电阻的增加即势垒的提高而增加. 另一方面由式 (1)、(2)、(3) 可知, 当势垒提高时, 产生复合噪音与信号同时上升. 总结以上分析可知, 当薄膜中晶粒势垒作用显著时, 膜的光敏性将提高, $1/f$ 噪音与产生复合噪音相比较在信号噪音比中的相对作用将下降, 因此信噪比将有所提高.

噪音测量的方块图示于图 5 中, 其中的放大器是低噪音高输入阻抗的选频放大器, 负载电阻采用一与样品完全一样的 PbS 薄膜 (阻值相等, 工艺制造方法性能都一样), 以避免额外的噪音和获得良好的匹配. 噪音功率表的时间常数大于 20 秒, 光源为一黑体热源.

图 6 示出由同一制造工艺但在不同处理温度下所得到的 PbS 薄膜的相对噪音曲线和

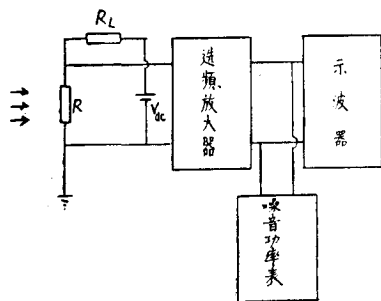


图 5 噪音测量的方块图

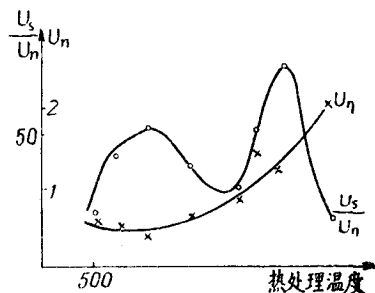


图 6 噪音及信号噪音比的热处理温度曲线

信噪比曲线. 图 7 示出低阻样品和高阻样品的噪音频谱曲线. 由这些曲线可以看出: 1) 薄膜的噪音电平随电阻加大而提高; 2) 低阻样品一般具有 $1/f$ 噪音, 高阻样品的噪音频谱却指出产生复合噪音作用的存在; 3) 高阻样品具有较大的噪音, 但仍有较大的信号噪音比.

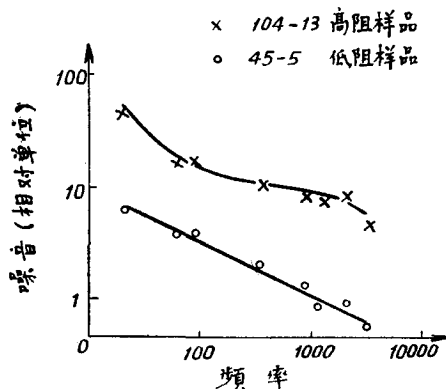


图 7 噪音频谱

上述实验结果与以上的理论分析相比较后, 即可以看出, 至少高阻样品中, 晶粒间层势垒在薄膜电导和光电导中起主要作用. 在电阻较低的样品中, 由于势垒较低, $1/f$ 噪音复盖了产生复合噪音; 同时由于势垒较低, 光电导比灵敏度也不高, 因此信噪比较低. 高阻的样品具

表 1 电阻高的与低的样品噪音比较表

编号	电阻	噪音电流 (相同面积相同偏流 90 周)
104-13	94MΩ	1.6×10^{-8} 安
45-5	177KΩ	1.1×10^{-7} 安

有较高的势垒, 它的产生复合噪音提高而超过 $1/f$ 噪音, 但信号同时也提高, 因此反而具有较大的信号噪音比.

应该指出, 一般文献中把产生复合噪音频谱的出现认为是工艺中降低了 $1/f$ 噪音而获得最低噪音电平的证明, 并用此来解释这类薄膜具有最大的信号噪音比. 我们的实验数据却证明一般具有产生复合噪音频谱的样品比观察到 $1/f$ 噪音频谱的样品具有更大的噪音电平 (见表 1). 而前一类样品具有更大的信号噪音比只能是由于势垒提高了比灵敏度, 因而引起信号相应的提高.

四、結 論

由真空升华制得并在大气中經過高温热处理的 PbS 薄膜中,晶粒間层所引起的載流子势垒对薄膜的电阻、光电导比灵敏度及噪音,有着重要的作用。在 PbS 薄膜中引入适当的势垒,可以期望得到大的光电导比灵敏度和高的信号噪音比,因为晶粒間层势垒的引入,将相应压低 $1/f$ 噪音的作用,从而使容易达到噪音仅为产生复合噪音的探测极限(最大的信号噪音比)。显然,要获得性能良好的 PbS 光电导薄膜,关键是求得晶粒細小結構紧密和均匀的多晶薄膜,以及晶粒間形成一层合适的氧化物。

参 考 文 献

- [1] Humphrey, J. N. and Petritz, R. L., *Phys. Rev.*, **105**, No. 6 (1957), 1736.
- [2] Slater, J. C., *Phys. Rev.*, **103**, 6 (1956), 1631.
- [3] 徐声和李平,見本期物理学报.
- [4] Верцнер, В. Н., Кельнер, Н. А. и Соловьев, А. М., *Кристаллография*, **2**, 4 (1957), 497.
- [5] Petritz, R. L., *Phys. Rev.*, **104** (1956), 1508.

О РОЛИ МЕЖКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ В ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ СЕРНИСТОГО СВИНЦА

Ху Чи, Ли Пэн

Резюме

Изучалось влияние термообработки на электропроводность и фотопроводность тонких слоев PbS. Измерялись спектры интенсивности шумов и отношения сигнала к шуму для этих слоев. Из результатов сделанных опытов заключалось, что наличие энергетических барьеров вблизи переходных межкристаллических слоев играет важную роль в сопротивлении, фоточувствительности и шуме изученных слоев.