

## **ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКООМНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $Pb_3O_4$ В УСЛОВИЯХ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ**

*Представлены результаты изучения фотодиэлектрического эффекта (ФДЭ) и его корреляции с фотопроводимостью в слоях  $Pb_3O_4$  со связующим. Наблюдения выполнены при освещенности до  $2 \cdot 10^3$  лк для диапазона частот  $80 \dots 2 \cdot 10^4$  Hz и интервала температур 293... 370 K. Обнаружено возрастание емкости и диэлектрических потерь при освещении и проводится исследование частотных и спектральных зависимостей эффекта. Установлена термическая активация эффекта. Обсуждаются возможные механизмы фотодиэлектрических явлений в слоях  $Pb_3O_4$ .*

Одним из перспективных методов изучения высокоомных фотопроводников, обладающих высокой плотностью глубоких ловушек, является исследование их поляризационных свойств. Поляризационные и зарядовые процессы лежат в основе функционирования большинства приборов твердотельной опто- и радиоэлектроники, определяя их важнейшие эксплуатационные параметры.

Изменения диэлектрических свойств полупроводника, а именно — действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости, обусловленные поглощением излучения соответствующей длины волны видимой области спектра, определяют как ФДЭ [1, 2]. При этом если изменение значения емкости конденсатора обусловлено приращением диэлектрической проницаемости фотопроводника, играющим роль диэлектрика, то такое явление относят к эффекту первого рода (ФДЭ I). Изменение емкости может быть также результатом изменения фотопроводимости, а следовательно, и эффективной толщины фотодиэлектрика — в этом случае имеет место эффект второго рода (ФДЭ II).

Исследование ФДЭ, как и измерение диэлектрических свойств, позволяет получить сведения о поведении носителей заряда (НЗ) с ограниченной возможностью перемещения в фотопроводящем материале. Кроме того, исследование данного эффекта является информативным дополнительным бесконтактным методом измерения фотопроводимости в переменных электрических полях, что имеет большие потенциальные возможности при конструировании ряда элементов оптоэлектроники. Рассматриваемое явление является перспективным для физических свойств фотосегнетоэлектрических материалов [3]. Проявление

ФДЭ было найдено для целого ряда фоточувствительных полупроводниковых соединений, используемых в твердотельной электронике CdS, CdTe, ZnO, SbSJ и др. [3–6]

В результате проведенных исследований сложились две основные точки зрения на природу ФДЭ: поляризация локализованных электронов, которая характеризуется поведением типа дипольного поглощения (ФДЭ I), и фотопроводимость зерен полупроводникового материала, представляющая собой эффект Максвелла—Вагнера для гетерогенной системы (ФДЭ II) [7]. Относительный вклад того или другого механизма определяется как индивидуальными особенностями образцов полупроводника — геометрией, технологической предысторией, так и условиями эксперимента.

В работе приведены результаты изучения ФДЭ в свинцовом сурике  $Pb_3O_4$ , высокоомном и достаточно фоточувствительном полупроводниковом материале, обладающем значительным потенциалом практического применения в оптоэлектронике и нелинейной оптике, а также являющимся модельным объектом для структурных исследований в фундаментальной физике [8].

Изучение ФДЭ проводилось на слоях  $Pb_3O_4$  со связующим веществом, которые являются достаточно фоточувствительными, высокоомными ( $\rho \approx 10^{10} \dots 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ) а также, благодаря значительной плотности, обладают низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь  $\tg\delta$ . Фотоконденсаторные структуры, сформированные на стеклянной подложке, покрытой проводящими пленками  $SnO_2$  описанным выше способом, представляли собой гетерогенные слои толщиной  $\sim 0,15 \text{ мм}$  и площадью  $\sim 20 \text{ см}^2$ . В качестве верхнего электрода использовались напыленные пленки алюминия, слои аквадага, а также прижимные электроды из фтористой бронзы. Варирование материала электродов не оказывало существенного влияния на полученные экспериментальные данные, что свидетельствовало об их достаточной омичности.

В диспергированных слоях связующий материал играет двойную роль. Во-первых, он повышает удельное сопротивление слоя до требуемой величины ( $\rho \approx 10^{12} \dots 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), что позволяет использовать относительно низкоомные материалы; во-вторых, предохраняет исходное вещество от воздействия компонентов атмосферы, что является весьма существенным для оксидов системы Pb-O в связи с их высокой гигроскопичностью и сорбционной активностью.

Измерение фотодиэлектрических параметров осуществлялось мостовым методом при использовании мостовой схемы, включающей мост емкостей Е8-2 с внешним генератором и индикатором. Спектральные зависимости ФДЭ на частоте переменного электрического поля  $10^3 \text{ Гц}$  определялись с применением двойного монохроматора ДМР-3. Перед измерениями исследуемые слои подвергались термическому активированию, что позволяло не только устраниить их начальную текстуру, но и стимулировать ее образование в ранее изотропных образцах.

Световое возбуждение в диапазоне освещенностей  $\Delta L = 20 \dots 2 \cdot 10^3 \text{ лк}$  выявило значительный рост значения емкости конденсаторных структур на основе  $Pb_3O_4$ . На рис. 1 представлено влияние интенсивности освещения на коэффициент перекрытия емкости  $K_c = C_L/C_D$  ( $C_L$  — значение емкости при освещении,  $C_D$  — темновая емкость). ФДЭ проявлялся в исследуемых фотопроводящих слоях без наличия смещающего поля.

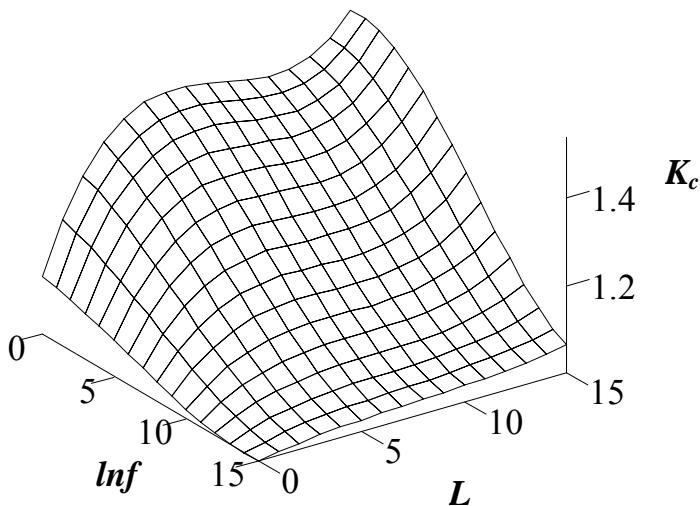


Рис. 1. Поверхность ( $K_c$ ,  $f$ ,  $L$ ) для слоя  $Pb_3O_4$   
(приведена в нормализованных координатах);  $T=293$  К

В области низких частот и высокого уровня светового возбуждения дисперсионный спад заметнее, и величина фотоемкости хорошо разделяется с ее темновым значением. С ростом частоты это различие уменьшается и практически нивелируется в высокочастотной области независимо от уровня освещенности. Установленный характер частотной дисперсии диэлектрических коэффициентов можно объяснить поляризацией пространственного заряда, который представляет собой электрическую неоднородность, возникающую в материале и приводящую к диэлектрическим потерям. К вероятным механизмам, лежащим в основе образования пространственного заряда, как уже отмечалось выше, могут относиться процессы поляризации равновесных носителей заряда под действием электрического поля, поляризация фотогенерированных носителей заряда и их инжекция из электродов.

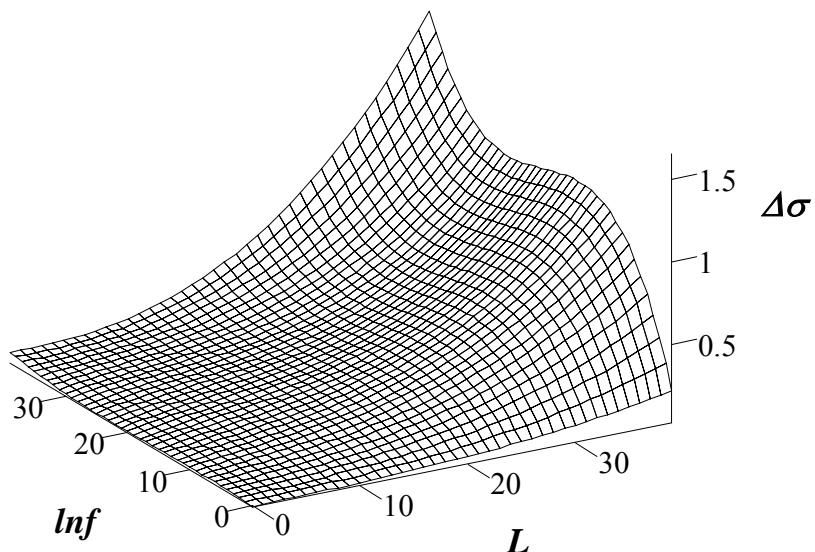
Влияние сформированного пространственного заряда становится заметным лишь на низких частотах, когда его диэлектрический отклик отвечает одинаковой фазе изменения приложенного поля. Последнее объясняет факт уменьшения экспериментальных значений фотоемкости с ростом частоты измерительного напряжения. Так как в освещенном образце дополнительно к равновесным присутствуют также фотоносители, то можно ожидать, что на всех частотах, где преобладает поляризация пространственного заряда, значения емкости при освещении ( $C_L$ ) должны быть выше соответствующих темновых значений ( $C_D$ ). Кроме того, с повышением частоты пространственный заряд образуется в меньшем количестве, что приводит к уменьшению диэлектрических потерь и значения фотодобавки для емкости.

В данном случае можно предполагать, что с увеличением интенсивности освещения происходит генерация все большего числа носителей заряда, приводящая к увеличению суммарного пространственного заряда. Значительные перемещения области дисперсии  $K_c$  в диапазон более высоких частот при увели-

чении интенсивности освещения дают основание считать, что наблюдаемый ФДЭ определяется изменением проводимости (точнее ростом ее в неоднородном материале), т. е. имеет место проявление ФДЭ II.

При изменении частоты переменного поля, прикладываемого к фото-диэлектрической структуре на основе  $Pb_3O_4$ , наблюдалось изменение диапазона освещенностей, отвечающего максимальному значению относительной крутизны люкс-фарадной характеристики, характеризуемой соответствующим коэффициентом светочувствительности  $K_L = (1/C)(dC/dL)$ . Исследуемые фотоконденсаторы обладали заметной чувствительностью к световому возбуждению в области частот до  $f = 5 \cdot 10^5$  Гц. Сильный уровень засветки ( $L > 10^4$  лк) не обнаружил дисперсии емкости до  $f \sim 10^8$  Гц, что вызывалось, вероятно, более низкими, чем  $1/f$ , значениями времени релаксации  $\tau$  в образцах слоев  $Pb_3O_4$ , по сравнению с их темновыми значениями.

На рис. 2 приведены дисперсионные зависимости фотодобавки проводимости  $\Delta\sigma$  для различных уровней освещенности при  $T=293$  К. Выбор низкочастотного интервала измерений  $\Delta\sigma(f)$  определялся тем, что в этом диапазоне величина частотно-зависимой компоненты комплексной проводимости была еще достаточно мала, что способствовало обнаружению ее изменения при фотовозбуждении.



*Rис. 2. Влияние освещенности на частотную зависимость фотодобавки проводимости слоев  $Pb_3O_4$  (приведена в нормализованных координатах);  $T=293$  К*

О некотором влиянии носителей, локализованных в запрещенной зоне, на процесс поляризации, сопутствующий ФДЭ, может свидетельствовать обнаруженное увеличение диэлектрических потерь для темновых частотных зависимостей  $C(f)$  и  $\text{tg}\delta(f)$  слоев  $Pb_3O_4$ , полученных за областью диэлектрической дисперсии, обусловленной гетерогенностью исследуемой структуры ( $f=2 \cdot 10^4 \dots 10^8$  Гц) с применением высокочастотного резонансного Q-метра.

В процессе освещения фотогенерированные носители заряда, перемещаясь под действием внешнего электрического поля по направлению к границам зерен слоя со связующим, не могут пройти через высокоомные барьеры, существующие между зернами, вследствие этого становится возможным формирование пространственного заряда на границах зерен, при этом некоторые из носителей попадают на ловушки. Некоторый вид пространственного заряда предполагает также зависимость  $\Delta\sigma(f)$ . Выяснению причин наблюдаемого эффекта изменения диэлектрической проницаемости и фактора потерь при оптическом возбуждении, как показали проведенные разными авторами исследования ФДЭ, может способствовать представление исследуемого конденсатора эквивалентной схемой, которая интерпретировалась бы вызванное освещением изменение импеданса фотопроводящего слоя как увеличением числа свободных носителей заряда, так и поляризацией зерен гетерогенной структуры, обусловленной электронами на локализованных ловушечных центрах.

Изучая изменение импеданса высокоомного полупроводника типа  $Pb_3O_4$ , в частности, его фотопроводимость на переменном токе, можно получить дополнительную к рассмотренному выше информацию о природе частотной зависимости проводимости. Так, например, если частотная зависимость проводимости обусловлена прыжками носителей по локальным центрам, то освещение светом достаточно малой длины волны может увеличить степень заполнения локальных центров, что приведет к возрастанию частотно-зависимой компоненты проводимости [9].

Спектральные исследования ФДЭ позволяют получать информацию об энергетической структуре полупроводников, при этом, в отличие от фототермической ионизации, отсутствует необходимость термической ионизации возбужденных состояний. Структура энергетических зон некоторых соединений осталась не исследованной из-за отсутствия монокристаллов достаточных размеров, для исследования которых обычно используют методы спектров отражения, поглощения, фото- и электролюминесценции или модернизированные методики модуляционной спектроскопии, такие как электро- и термоотражение и другие. В этом случае оказывается полезным изучение фотодиэлектрических спектров, то есть зависимости фотооткликов  $\Delta C$  и  $\Delta tg\delta$  от длины волны падающего излучения  $\lambda$  на порошковых образцах, которые можно использовать как для экспрессной оценки ширины запрещенной зоны перспективных полупроводниковых соединений типа GaAs, CdTe, CdGeP<sub>2</sub> и анализа тонкой структуры энергетических зон [10].

Как следует из проведенных измерений диэлектрических параметров, спектральные отклики ФДЭ —  $C(\lambda)$  (рис. 3) и  $tg\delta(\lambda)$  (рис. 4) в слоях  $Pb_3O_4$  при  $T=293$  К в видимой области спектра характеризуются основным пиком при  $\lambda=650\ldots680$  нм, близким к краю поглощения. В области  $\lambda \sim 700$  нм заметную роль начинает играть оптическое гашение. В этой области длин волн эффективная photoемкость и проводимость на переменном токе становятся значительно ниже своих максимальных значений.

При возрастании  $T$  окружающей среды спектральные характеристики ФДЭ в сурике смещаются, как это показано на рис. 3, 4, в область больших значений  $\lambda$ . При этом в интервале длин волн, близких к основному пику фотопроводимости, наблюдается образование нового размытого максимума функции

$C(\lambda)$ , отвечающего вероятным межзонным переходам. Тот факт, что ФДЭ, наблюдавшийся в слоях  $Pb_3O_4$ , термически активируется — примерно, как возрастающая экспоненциальная функция, приводит к выводу, что в данном случае эффект может определяться свободными носителями, ответственными за проводимость в гетерогенном полупроводнике (ФДЭ II).

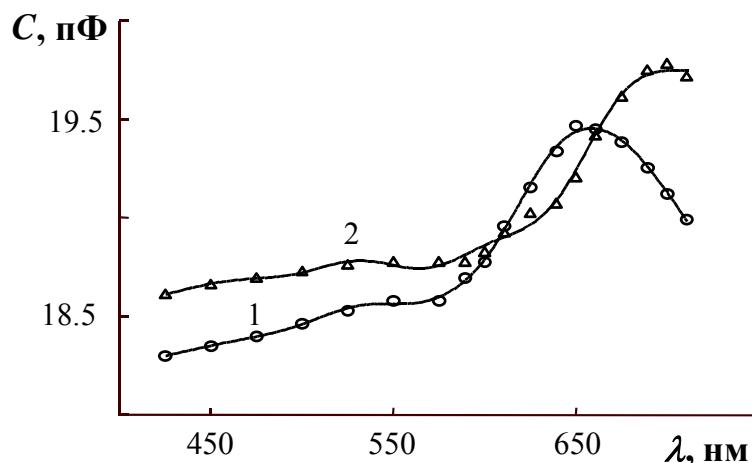


Рис. 3. Спектральная зависимость фотоемкости слоя  $Pb_3O_4$  для  $T=293$  К (кривая 1) и  $T=370$  К (кривая 2). Частота измерения  $10^3$  Гц

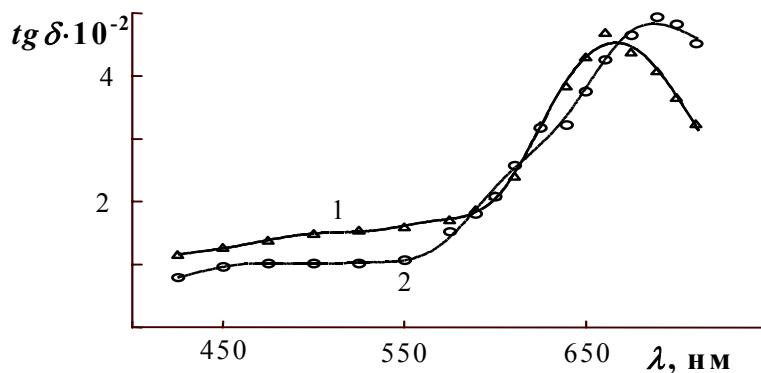


Рис. 4. Спектральная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь слоя  $Pb_3O_4$  для  $T=293$  К (кривая 1) и  $T=370$  К (кривая 2). Частота измерения  $10^3$  Гц

Во многих фотопроводниках может наблюдаться одновременно ФДЭ I и ФДЭ II. Причина того, что ФДЭ I в некоторых фотопроводящих веществах не обнаруживается, может заключаться в маскирующем влиянии электронов проводимости неоднородного образца. Следует также отметить, что в монокристаллах эффект определяется концентрацией примеси и дефектностью структуры. Вместе с тем материалы с малыми концентрациями свободных носителей заряда, низкой подвижностью НЗ и слабой фотопроводимостью не могут проявлять значительного отклика, отвечающего ФДЭ II.

\* \* \*

В слоях  $Pb_3O_4$  со связующим обнаружен положительный ФДЭ. Анализ экспериментальных результатов показывает, что эффект, в основном, может определяться свободными носителями заряда, генерированными фотовозбуждением. Однако характер частотных спектральных зависимостей наряду с термической активацией ФДЭ приводит к выводу, что некоторая доля эффекта может быть связана с наличием легко поляризующихся центров, в частности, электронных ловушек и формированием пространственного заряда в объеме полупроводника. Таким образом, модели, позволяющие интерпретировать эффект, имеют свою собственную область применения. Неопределенность трактовки ФДЭ, кроме того, объясняется сложностью идентификации точного фазового состава исследуемых образцов  $Pb_3O_4$  при их склонности к естественному разупорядочению. Можно предполагать, что дальнейшее исследование ФДЭ сможет дать дополнительную информацию о механизмах поляризации и проводимости в высокоомных оксидных фотопроводниках.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Avanesyan V. T., Bordovskii G. A., Potachov S. A. Photodielectric effect. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
2. Avanesyan V. T., Bordovskii G. A., Potachov S. A. Dielectric characterization of the lone pair oxide structure // J. of Non-Crystalline Solids. 2002. V. 305, № 1–3. P.136–139.
3. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М., 1979.
4. Pillai P. K. C., Nath R. Photodielectric effect in photoconductors // Phys. Stat. Sol. 1976. V. 37 A. № 2. P. 491–498.
5. Krispin P., Ludwig W. Photodielectric investigation on ZnS phosphors // Phys. Stat. Sol. 1964. V. 5. № 3. P.573–582.
6. Кирьяшкина З. И., Роках А. Г., Кац Н. Б. Фотопроводящие пленки (типа CdS). Саратов, 1979.
7. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел / Пер. с англ. М., 1962.
8. Аванесян В. Т. Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 2000.
9. Ивкин Е. Б., Коломиец Б. Т. Проводимость стеклообразного сульфида мышьяка на низких частотах // Proc. Jagunsber. conf.: Amorphous Semiconductors '74. Reinhardtsbrunn, 1974. P.370–373.
10. Борищевский А. С., Кунаев А. М., Кусаинов С. Г. и др. Изучение зонной структуры сложных полупроводников с помощью фотодиэлектрического эффекта (ФДЭ) // Известия вузов. Физика. 1975. № 4 (155). С. 140–142.

V. Avanesyan, G. Bordovsky, S. Potachov

### POLARIZATION PROPERTIES OF THE HIGH-RESISTIVITY SEMICONDUCTOR $Pb_3O_4$ UNDER PHOTOEXCITATION CONDITIONS

*An analysis of the photodielectric effect of  $Pb_3O_4$  binder layers and its correlation with photoconductivity are presented. The observations are extended over the frequency range of 80 to  $2 \cdot 10^4$  Hz with illumination up to  $2 \cdot 10^3$  lux and the temperature interval 293...370 K. The capacitance and dielectric losses were found to increase under the illumination and the frequency and spectral dependencies of the effect have been studied. The thermal activation of the effect is established. Possible mechanisms of the photodielectric phenomena in  $Pb_3O_4$  layers are discussed.*