

Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов

**В. Ф. Марков, А. В. Шнайдер, М. П. Миронов,
В. Ф. Дьяков, Л. Н. Маскаева**

Изучено влияние добавок хлорида, бромиды и йодида аммония в реакционную смесь при гидрохимическом осаждении пленок PbS на их текстуру, морфологию и фоточувствительные свойства. Введение в реакционную смесь галогенидов аммония в концентрационных пределах 0,05 – 0,3 моль/л обеспечивает сенсibilизацию осаждаемых пленок PbS к оптическому излучению в диапазоне 0,4 – 3,2 мкм. По своему сенсibilизирующему воздействию легирующие добавки можно расположить в ряд $\text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} \geq \text{NH}_4\text{Br}$. Фоторезисторы, изготовленные на основе PbS, легированного галогенидами, могут быть использованы в качестве эффективных датчиков инфракрасного (ИК) излучения различного назначения.

Введение

До настоящего времени сульфид свинца, обладающий фоточувствительностью в видимой и ближней ИК-области спектра, остается одним из важнейших материалов оптоэлектроники и сенсорной техники. Наиболее перспективным методом синтеза пленок PbS является гидрохимическое осаждение, поскольку позволяет эффективно регулировать свойства слоев за счет введения различных оксидантов и легирующих добавок [1].

В то же время получение сильно компенсированных полупроводниковых пленок PbS, имеющих высокий уровень фоточувствительности, остается достаточно актуальным для использования в спектрофотометрии, приборах контроля, противопожарной технике. На важность проведения исследований в этом направлении указывается в работе [2]. Проведенные нами исследования показали, что такая возможность реализуется при введении в реакционный раствор галогенидсодержащих солей. Ранее в работе [3] была исследована кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, текстура и микроструктура полученных пленок, однако их фоточувствительные свойства и влияние природы галогенид-ионов на

полупроводниковые свойства практически не были рассмотрены.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавок в реакционную смесь солей хлорида, бромиды и йодида аммония на морфологию, фотоэлектрические и полупроводниковые свойства пленок сульфида свинца.

Методика эксперимента

Осаждение пленок PbS проводили из реакционной смеси, содержащей соль свинца (II), тиомочевину, гидроксид аммония, цитрат натрия в качестве комплексообразующего агента и добавку галогенида аммония NH_4G (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I) в диапазоне концентраций 0 – 0,4 моль/л. Слои синтезировались в стеклянных реакторах в термостатируемых условиях при $353 \pm 0,5$ К. Время осаждения варьировали в интервале 90 – 180 мин. В качестве подложек использовали предварительно обезжиренные пластины из ситалла марки СТ–50, которые в течение 5 с подвергали травлению в растворе HF (1:20).

Определение толщины пленок проводили по спектрам отражения в интервале длин волн 2,5 – 25,0 мкм на спектрофотометре Specord–75.

Элементный анализ поверхности пленок в процессе послойного ионного травления осуществляли с использованием Оже-электронной спектроскопии на спектрометре ASC-2000. Рентгеновские исследования проведены на дифрактометре "ДРОН-3" с медным излучением в угловом интервале $2\theta = 12 - 100^\circ$. Электронномикроскопическое изображение выполнено с помощью сканирующего растрового микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JSM-5900LV. Фотоэлектрические характеристики пленок исследовали на образцах с размерами чувствительной поверхности 0,48 – 0,48 мм, полученных с использованием "мокрой" фотолитографии и электрохимически нанесенными никелевыми контактами на на измерительном стенде К.54.410 в соответствии с ГОСТ 17782-79. Излучателем служило АЧТ-573 К, частота модуляции оптического потока составляла 1000 Гц, облученность в плоскости прибора — $3 \cdot 10^{-4}$ Вт/см², напряжение смещения — 12 В.

Результаты исследований и их обсуждение

Полученные результаты по гидрохимическому синтезу сульфида свинца в присутствии галогенид-ионов продемонстрировали их определяющее влияние как на кинетику осаждения пленок, так и на морфологию [1]. Увеличение концентрации NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I в реакционной смеси до 0,4 моль/л приводит к уменьшению толщины слоев за 90 мин осаждения с 0,48 до 0,08, 0,10 и 0,15 мкм, соответственно. Проведенный методом Оже-электронной спектроскопии послойный элементный анализ осажденных в присутствии галогенидов аммония пленок показал присутствие в них хлора, брома и йода. Их количество зависит от исходной концентрации галогенид-содержащей соли и расстояния анализируемого слоя от подложки, достигая 13 – 14 ат. % на поверхности пленки при максимальных добавках солей. Содержание же галогенов в объеме пленки при этом колеблется в интервале 0,5 – 2,9 ат. %, принимая максимальные значения для йода.

Следует сказать, что свинец склонен к образованию малорастворимых галогенидов, производство растворимости которых уменьшается от PbCl_2 к PbI_2 [4], что и способствует вхождению галогенид-ионов в состав пленки при ее осаждении.

По результатам рентгеновского анализа была рассчитана степень текстурированности пленок η [5]. Было установлено, что все слои имеют преимущественную ориентацию вдоль оси направления роста грани [111]. Наиболее текстурированными оказались пленки, синтезированные в отсутствие галогенидных добавок. Текстурированность пленок

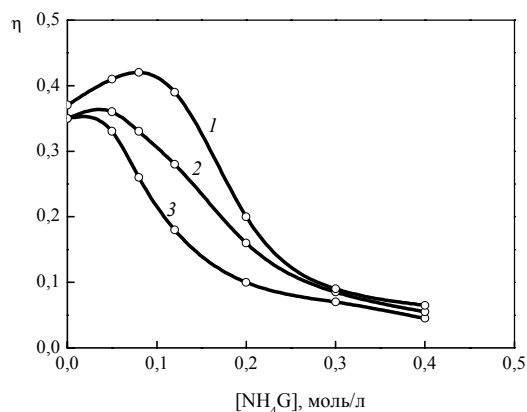


Рис. 1. Изменение текстурированности пленок PbS от содержания в реакционном растворе NH_4Cl (1), NH_4Br (2), NH_4I (3). Состав реакционной смеси, моль/л: PbAc_2 – 0,05; $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ – 0,7; Na_3Cit – 0,4; NH_4OH – 5,0. Температура – 353 К, время осаждения – 90 мин.

в этом случае составила 0,38. С увеличением содержания галогенидов аммония в реакторе текстурированность пленок при добавках NH_4Br и NH_4I (рис.1) достаточно резко снижается, приближаясь практически к нулю при 0,3 моль/л. В случае хлорида аммония зависимость текстурированности от концентрации соли имеет более сложный вид: до концентрации 0,1 моль/л наблюдается рост η на 15 – 16 %, а затем происходит ее снижение, особенно резкое в интервале концентраций 0,1 – 0,2 моль/л. Показательны в этом плане микрофотографии пленок, приведенные на рис. 2. Общей тенденцией изменения морфологии слоев, осажденных без добавок и в присутствии галогенидов аммония, является уменьшение их кристалличности, размеров и формы кристаллитов. Средний размер микрокристаллов пленки изменяется от 0,7 – 0,8 мкм, осажденных из реакционной смеси, не содержащей галогенидов аммония, до 0,4 – 0,5, 0,25 – 0,30, 0,15 – 0,20 мкм в присутствии 0,3 моль/л NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I , соответственно. При этом пленки, полученные с добавкой йодида аммония, как видно из рис. 2, образованы кристаллитами зернисто-шарообразной формы, не имеющими выраженной огранки.

В работе были исследованы фоточувствительные свойства пленок к ИК-излучению и их связь с морфологией. На рис. 3 приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности слоев PbS от концентрации в реакционной смеси NH_4Cl , NH_4Br и NH_4I . Как видно из рисунка, по своему сенсibiliзирующему действию на сульфид свинца галогениды аммония можно расположить в ряд: $\text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} \geq \text{NH}_4\text{Br}$, при этом сенсibiliзирующее действие NH_4I значительно превосходит влияние хлорида и бромид

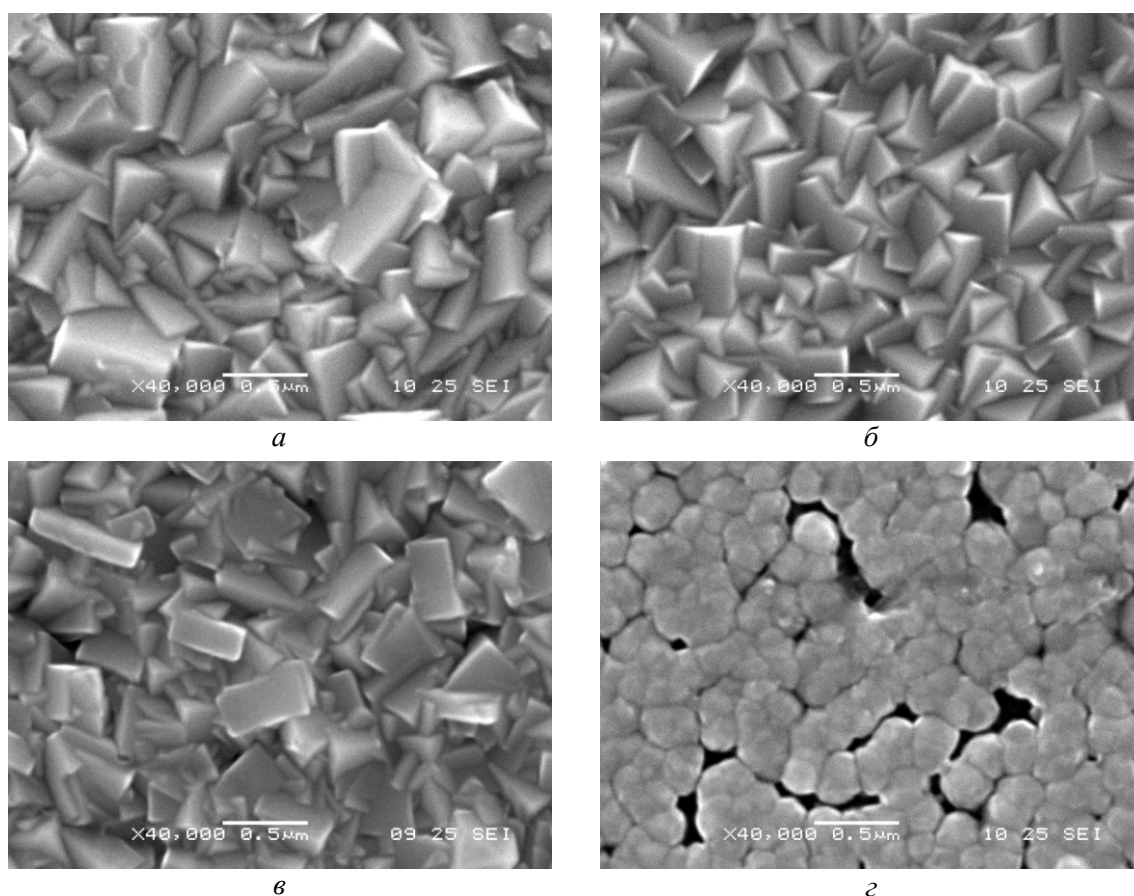


Рис. 2. Микрофотографии пленок PbS, осажденных без добавки галогенида аммония (а); в присутствии 0,3 моль/л NH_4Cl (б), NH_4Br (в), NH_4I (г)

аммония. Обращает на себя внимание, что пленки, осажденные в присутствии иодида аммония, обладают меньшими размерами кристаллитов (рис. 2), что, вероятно, определяет их более высокие фото-

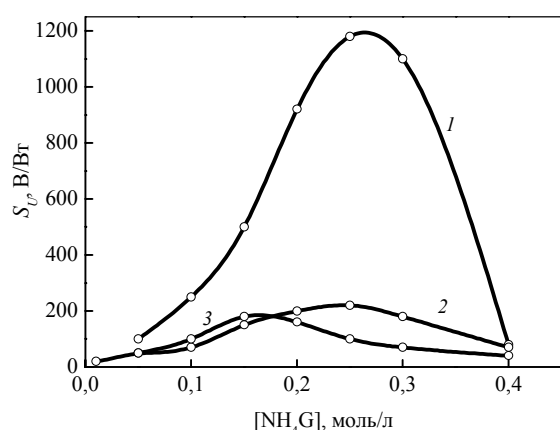


Рис. 3. Зависимость вольт-ваттной чувствительности пленок PbS от концентрации в реакционном растворе NH_4Cl (1), NH_4Br (2), NH_4I (3). Состав реакционной смеси, моль/л: PbAc_2 – 0,05; $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ – 0,7; Na_3Cit – 0,4; NH_4OH – 5,0. Температура – 353 К, время осаждения – 90 мин.

чувствительные свойства. Следует сказать, что приведенные значения вольт-ваттной чувствительности пленок PbS характеризуют высокую эффективность сенсibiliзирующего действия исследованных галогенидов.

Установлено, что влияние различных солей аммония на полупроводниковые свойства сульфида свинца имеет свои особенности: при одних и тех же концентрациях галогенидов пленки отличаются не только уровнем фотоответа, но и значениями темнового сопротивления и постоянной времени. При содержании в реакционной смеси 0,2 моль/л NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I пленки сульфида свинца имеют следующие значения темнового сопротивления 0,15–0,22, 0,06–0,11, 1,0–3,0 МОм/ и постоянной времени 12–15, 3–8, 60–100 мкс, соответственно. Обращает на себя внимание достаточно малые значения постоянной времени особенно для слоев, осажденных в присутствии бромид аммония.

Важно то, что осажденные в этих условиях пленки не требуют дополнительной операции сенсibiliзации, и они практически сразу готовы к исполь-

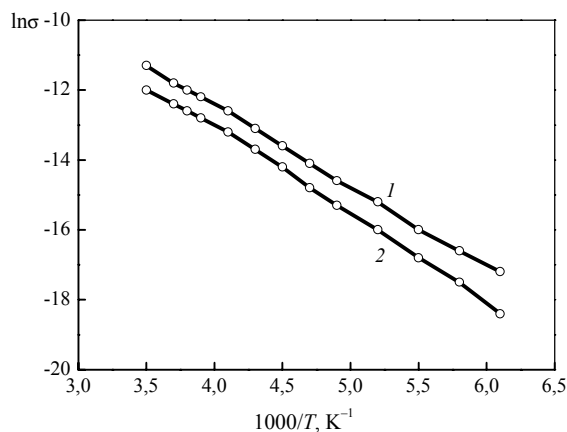


Рис. 4. Температурная зависимость темновой проводимости пленок PbS, осажденных из реакционной смеси при введении NH_4Cl , моль/л: 1 – 0,3; 2 – 0,2. Состав реакционной смеси, моль/л: PbAc_2 – 0,05; $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ – 0,7; Na_3Cit – 0,4; NH_4OH – 5,0. Температура – 353 К, время осаждения – 90 мин.

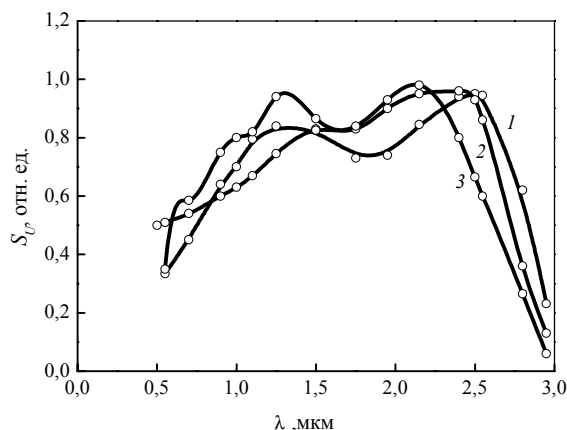


Рис. 5. Кривые относительной спектральной фоточувствительности пленок PbS, осажденных из растворов, содержащих 0,17 моль/л NH_4Br (1), 0,25 моль/л NH_4Cl (2), 0,25 моль/л NH_4I (3). Состав реакционной смеси, моль/л: PbAc_2 – 0,05; $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ – 0,7; Na_3Cit – 0,4; NH_4OH – 5,0. Температура – 353 К, время осаждения – 90 мин.

зованию в качестве материалов ИК-детекторов. Такая технология имеет значительные преимущества из-за исключения довольно длительной по времени и капризной операции термообработки.

Полученные высокие фотоэлектрические характеристики слоев сульфида свинца без применения традиционных операций сенсibilизации позволяют предположить, что в данном случае действует иной механизм сенсibilизации. Как показали результаты наших исследований, введение в реакционную смесь хлорида, бромид и йодида аммония изменяет тип проводимости пленок PbS с “*n*” на “*p*”. При этом в полупроводнике происходит, по-видимому, выравнивание носителей обоих видов с приближением его к квазисобственному типу проводимости. Это подтверждают полученные температурные зависимости темновой проводимости пленок PbS, осажденных в присутствии галогенидов аммония. На рис. 4 представлены указанные зависимости для случаев 0,2 и 0,3 моль/л NH_4Cl в реакционной смеси. Их выраженный линейный характер до 160 К говорит о квазисобственном типе проводимости в широком температурном диапазоне. Вычисленная нами согласно [6] концентрация собственных носителей при 300 К составила $(1,9 - 2,3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при величине термической ширины запрещенной зоны 0,37 – 0,38 эВ. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для собственного сульфида свинца — $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, приведенными в работе [7].

Пленки, осажденные в присутствии 0,2 моль/л NH_4Br , имеют линейный характер температурной зависимости проводимости до 180 К, а при добавке

0,2 – 0,3 моль/л NH_4I — до 210 – 217 К при значениях термической ширины запрещенной зоны 0,40 и 0,5 – 0,53 эВ, соответственно.

Объяснение полученным результатам может быть дано с учетом установленного в работе [8] явления самокомпенсации примесей, присущего халькогенидам свинца при их легировании. Как характеризуют суть этого явления Немов с соавторами [8], при введении в кристалл электроактивной примеси может значительно увеличиваться концентрация собственных дефектов (например, вакансий свинца в PbS), компенсирующих легирующее действие добавки.

Типовые кривые спектральной чувствительности пленок PbS, легированных различными галогенидами, изображены на рис. 5. Обращает на себя внимание некоторый сдвиг максимума и правой границы фоточувствительности в коротковолновую область для слоев, синтезированных из реакционных смесей, допированных хлоридом и йодидом аммония по сравнению с бромидом.

Экспериментальные образцы одноэлементных фоторезисторов (0,48 – 0,48 мм) на основе синтезированных пленок PbS в присутствии галогенидов аммония показали следующие значения обнаружительной способности $D^*_{\lambda\text{м}}$ при 293 К и частоте модуляции оптического потока 1000 Гц: $1 \cdot 10^{10}$ (NH_4Br), $2 \cdot 10^{10}$ (NH_4Cl), $8 \cdot 10^{10}$ (NH_4I) $\text{см Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$. Следует сказать, что слои, легированные хлорид-ионом, проявляют тенденцию к значительному росту обнаружительной способности с охлаждением. Так при 193 К этот параметр увеличивается до $10^{11} \text{ см Гц}^{1/2} \text{Вт}^{-1}$,

соответствуя значениям обнаружительной способности для фоторезисторов на основе PbS ведущих фирм производителей. Пленки сульфида свинца, осажденные в присутствии NH_4Br , имеют аномально малые значения постоянной времени (3 – 5 мкс) и не имеют по этому параметру аналогов, а легированные йодид-ионами, обладая высокой вольт-ваттной чувствительностью при комнатных температурах, перспективны для работы без охлаждения слоя.

Разработанные фоточувствительные материалы перспективны для создания фотоприемников и фотоприемных устройств ближнего ИК-диапазона для контроля технологических процессов, системы противопожарной безопасности и обнаружения очагов возгораний в условиях сильного задымления и плохой видимости.

Выводы

1. Допирование реакционных смесей хлоридом, бромидом и йодидом аммония при гидрохимическом осаждении пленок PbS приводит к изменению текстуры и уменьшению размера кристаллитов, а также обеспечивает сенсibilизацию осаждаемых пленок PbS к видимому и ИК-излучению (0,4 – 3,2 мкм). По своему сенсibilизирующему воздействию легирующие добавки можно расположить в ряд $\text{NH}_4\text{I} > \text{NH}_4\text{Cl} \geq \text{NH}_4\text{Br}$.

2. Экспериментальные образцы фоторезисторов на основе PbS, осажденные в присутствии галогенидов аммония, обладая обнаружительной способностью до 10^{11} см $\text{Гц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$, перспективны для использования в качестве датчиков температурного

контроля технологических процессов и обнаружения очагов открытого пламени и возгораний в условиях плохой видимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 06-03-08103 оф.

Литература

1. Миронов М.П., Шнайдер А.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Кинетика осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония. Морфология и структура пленок. Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация. 2006, с. 219.
2. Зимин С.П., Зайкина Р.Ф. Фотоэлектрические свойства сильнокомпенсированных пленок сульфида свинца, сформированных при помощи радиоактивных технологий. Физика и технология полупроводников, 1995, т. 29, № 4, с. 729 – 732.
3. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Китаев Г.А. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства пленок. ЖПХ, 2000, т. 73, вып. 8, с. 1256 – 1259.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971, 454 с.
5. Русаков А.П. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат. 1974, 430 с.
6. Мосс Т., Баррел Т., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир. 1976, 369 с.
7. Патли Е. Сульфид, селенид и теллурид свинца. М.: Мир. 1968, 114 с.
8. Немов С.А., Житинский М.К., Прошин В.И. Особенности механизма самокомпенсации легирующего действия примеси хлора в PbSe. Физика и техника полупроводников, 1991, т. 25, вып. 1, с. 114 – 117.

Марков Вячеслав Филиппович — Уральский государственный технический университет (УПИ) (г. Екатеринбург), доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области полупроводникового материаловедения.

Шнайдер Алексей Владимирович — Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России (г. Екатеринбург), преподаватель. Специалист по предупреждению и тушению пожаров.

Миронов Михаил Пантелеймонович — Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России (г. Екатеринбург), кандидат сельскохозяйственных наук, начальник института. Специалист по предупреждению и тушению пожаров.

Дьяков Виктор Федорович — Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России (г. Екатеринбург), заместитель начальника института. Специалист по предупреждению и тушению пожаров.

Маскаева Лариса Николаевна — Уральский государственный технический университет (УПИ) (г. Екатеринбург), доктор химических наук, профессор. Специалист в области полупроводникового материаловедения.