

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ СУЛЬФИДА СВИНЦА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ПУЛЬВЕРИЗАЦИИ

*А. Н.Алешин* <sup>1</sup>, *А. В. Бурлак* <sup>1</sup>, *В. Е. Мандель* <sup>1</sup>, *В. А. Пастернак* <sup>1</sup>, *А. В. Тюрин* <sup>1</sup>, *В. Г. Цукерман* <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики при Одесском государственном университете им. И. И. Мечникова

<sup>2</sup> Конструкторско-технологический институт прикладной микроэлектроники, СО РАН, Россия, Новосибирск

Исследованы фотоэлектрические свойства слоев сульфида свинца, полученных методами химического осаждения и пульверизации. Установлено, что фотоэлектрические свойства в пленках сульфида свинца, изготовленных обоими методами, определяются наличием в этих пленках потенциальных барьеров для носителей тока. Выявлено, что потенциальные барьеры формируются на межзеренных границах оксидными фазами, причем метод химического осаждения создает сравнительно тонкие оксидные барьеры, а метод пульверизации — толстые. Показано, что условия, ответственные за формирование таких барьеров в методе пульверизации сравнительно просто поддаются управлению, что дает возможность регулировать в технологическом процессе будущие параметры устройств.

Поиск новых технологических решений для получения качественных полупроводниковых пленок всегда остается важной задачей и находится в фокусе внимания исследователей и разработчиков в области физики полупроводников и диэлектриков. Одним из таких новых перспективных технологических решений, предложенных в последнее время, является метод пульверизации рабочих растворов на горячую подложку. Метод применялся, в основном, для получения пленок халькогенидов кадмия, которые в дальнейшем служили базой для создания анализаторов различных газов.

В предлагаемой работе после некоторой модификации метод пульверизации был применен нами для изготовления фоточувствительных слоев сульфида свинца. Модификация состояла в учете особенностей протекания химических реакций в процессе роста пленок, а также нахождении оптимальных режимов получения пленок.

Для установления преимуществ и недостатков данного метода свойства пленок, полученных указанным способом, сравнивались со свойствами пленок, приготовленных при помощи хорошо отработанного с технологической точки зрения метода химического осаждения из раствора.

**Получение пленок сульфида свинца методом пульверизации.** Установка, используемая для выполнения процесса химической пульверизации, представлена на рис. 1 и состоит из распыляющего

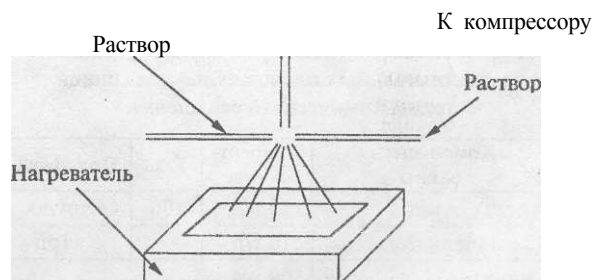


Рис. 1. Схема установки для приготовления пленок сульфида свинца методом пульверизации раствора на горячую подложку

устройства и нагревателя подложки. Нагреватель подложки должен обеспечивать стабильность температуры в пределах 100—200 °С при попадании раствора на поверхность подложки. Подложки из стекла или ситалла предварительно очищались 5% или 10% раствором бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  с серной кислотой  $H_2SO_4$ , затем выдерживались в слабо концентрированной соляной кислоте.

Для приготовления рабочих водных растворов нами использовались ацетат свинца  $P(CH_3COO)_2$ , нитрат свинца  $Pb(NO_3)_2$ , и тиомочевина  $NH_2CSNH_2$ .

Непосредственно перед напылением растворы сливались, тщательно перемешивались, к ним приливалась добавка  $HCl$  или щелочной агент, затем проводилось напыление. Мольность растворов

составляла 0,005—0,05 М с соотношением ионов серы и свинца, близким к 1.

Используемые составы и режимы получения

фоточувствительных пленок сульфида свинца методом пульверизации представлены в таблице 1.

Таблица 1

Составы и режимы получения фоточувствительных пленок сульфида свинца методом пульверизации

	Компоненты раствора	Концентрация растворов	Температура подложки	Материал подложки	Время напыления	Объем распыленного раствора
1	Ацетат свинца	0.018 М	120 °С	Стекло 3x4 см <sup>2</sup>	5 мин	10 мл
	Тиомочевина	0.017 М				
	Соляная кислота	2.5 мл/л				
2	Ацетат свинца	0.02 М	100 °С	Стекло 3x4 см <sup>2</sup>	4 мин	10 мл
	Тиомочевина	0.02 М				
	Аммиак	5%				

Для улучшения однородности получаемых пленок проводилось сканирование (перемещение) подложки относительно распыляемого пучка.

Для исключения влияния окружающей среды (атмосферного воздуха) на свойства пленок пульверизацию можно проводить в инертной атмосфере, продувая через воздушное сопло инертный газ.

**Получение пленок сульфида свинца методом химического осаждения.** Основные составы и рецептуры ванн, которые использовались нами для выращивания пленок сульфида свинца методом химического осаждения приведены в таблице 2:

Таблица 2

Используемые составы и режимы получения фоточувствительных пленок сульфида свинца методом химического осаждения

№ п/п	Компоненты ванны	Концентрация	T, °С	Подложка
1	Ацетат свинца	115 г/л	100	Стекло
	Тиомочевина	16 г/л		
	Гидразин	100 г/л		
2	Ацетат свинца, конц.	100 мл/л	100	Стекло
	Тиомочевина, конц.	56 мл/л		
	Гидразин, конц.	60 мл/л		
3	Ацетат свинца $P(CH_3COO)_2$	20 г/л	20	Стекло
	Тиомочевина	18 г/л		
	Едкий натр	26 г/л		
	Сульфит натрия	9 г/л		

По рецептам № 1 и № 2 были получены фоточувствительные слои PbS, однако воспроизводимость результатов оказалась низкой, что было объяснено сомнительным качеством гидразина. В связи с этим, а также из-за токсичности гидразина, дальнейшие работы велись на основе рецепта № 3.

В процессе отработки технологии по этим рецептам ацетат свинца был заменен на более чистый нитрат свинца, а так как ацетат-ионы играют в растворе роль комплексообразователя по отношению к свинцу, то пришлось ввести в раствор

ванны дополнительную добавку ацетата натрия. Кроме этого, варьировались концентрации компонентов ванн, использовались различные типы очувствляющих добавок ( $Na_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2S_2O_4$ ), менялись температура ванны и время осаждения.

В результате проведенных исследований наиболее чувствительные пленки были получены из ванны следующего состава:

Нитрат свинца	$Pb(NO_3)_2$	15 г/л
Тиомочевина	$NH_2CSNH_2$	20 г/л
Гидроокись натрия	NaOH	20 г/л
Сульфит натрия	$Na_2SO_3$	Юг/л
Ацетат натрия	$NaCH_3COO$	7 г/л
Температура осаждения	20—22 °С	
Время осаждения	60 минут	

После осаждения фоточувствительного слоя пластина промывалась деионизированной водой и тщательно высушивалась.

Для изучения электрических характеристик полученные обоими методами пленки PbS снабжались омическими контактами.

Контакты наносились методом вакуумного испарения. В качестве материала контактов использовался индий, образующий с сульфидом свинца омический контакт [1,2]. После нанесения контактов к ним прижимались индиевые подушечки для проведения измерений. Внешний вид фотоприемника, изготовленного по данной технологии, показан на рис. 2.

**Сравнительный анализ фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца, полученных при помощи обоих методов.** Для проведения сравнительного анализа фотоэлектрических свойств пленок исследовались вольтамперные характеристики (ВАХ) темпового тока и фототока. Это связано с тем, что процессы токопереноса и фоточувствительности в таких пленках контролируются потенциальными барьерами для носителей тока [1—3]. Эти барьеры возникают в межкристаллитных прослойках, сравнительно высокие по вели-



Рис. 2. Структура образцов, изготовленных при помощи методов пульверизации и химического осаждения из раствора

чине и способны приводить к смене типа проводимости пленок [2,3]. В отсутствие барьеров пленки обладают n-типом проводимости и не фоточувствительны [1, 2]. Наиболее полную информацию о параметрах таких барьеров можно установить по характеру ВАХ темного тока и фототока, которые для полученных образцов показаны на рис. 3, 4.

Особенности фотоэлектрических свойств пленок, полученных методом химического осаждения, состоят в следующем:

1. Начиная с некоторого порогового напряжения, характерного для данной пленки (обычно 25—45 В), ВАХ темного тока имеют ярко выраженную сверхлинейную зависимость (рис. 3, кривая 1).

2. ВАХ фототока в таких пленках имеют характерный участок отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП), точка перехода к которому практически не зависит от температуры измерений (рис. 3, кривые 2, 3).

3. При приближении к пороговому значению напряжения перехода к сверхлинейной зависимости ВАХ темного тока резко возрастает уровень электронного шума в пленках.

Особенности фотоэлектрических свойств пленок, полученных методом пульверизации, состоят в следующем:

1. Сверхлинейная зависимость ВАХ темного тока начинает проявляться при более высоких напряжениях (~ 80 В, рис. 4, кривая 4).

2. Вольтамперные характеристики фототока в таких пленках имеют участок ОДП, существенным отличием которого является зависимость точки перехода к нему от температуры (рис. 4, кривые 1, 2, 3).

3. Возрастание уровня шума вблизи точки перехода к сверхлинейной зависимости ВАХ темного тока весьма незначительно.

Из анализа приведенных результатов следует, что характер вольтамперных зависимостей в пленках сульфида свинца, изготовленных обоими методами, определяется наличием в этих пленках потенциальных барьеров для носителей тока [1, 2]. Затем, если предположить, что ОДП фототока (область наступления которого не зависит от температуры), сверхлинейность ВАХ темного тока и появление шумов при этом является проявлением туннельных эффектов для носителей заряда [2, 3],

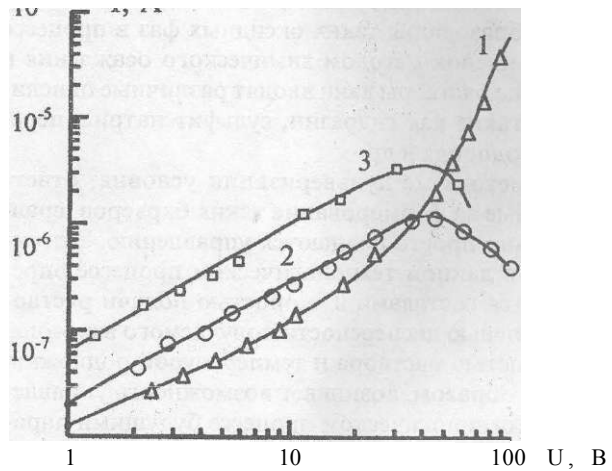


Рис. 3. Вольтамперные характеристики темного тока (1) и фототока (2, 3), измеренные при температурах: 1,2 — 300 К, 3 — 100 К пленок PbS, полученных методом химического осаждения

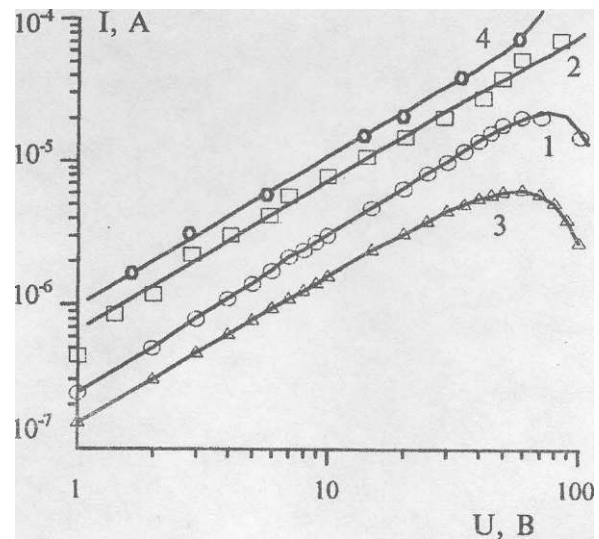


Рис. 4. Вольтамперные характеристики темного тока (4) и фототока (1, 2, 3), измеренные при температурах: 4, 1 — 300 К, 2 — 100 К, 3 — 340 К пленок PbS, полученных методом пульверизации

то можно также заключить, что в пленках, полученных методом химического осаждения, более существенную роль играют туннельные процессы. Физическими причинами, обуславливающими соотношение вкладов в суммарную проводимость пленок различных механизмов токопереноса, являются, очевидно, параметры потенциальных барьеров. Высота барьеров контролирует надбарьерную эмиссию, а толщина — туннелирование носителей заряда. Следовательно, метод химического осаждения создает сравнительно тонкие окисные барьеры, а метод пульверизации — толстые. Потенциальные барьеры формируются на межзерен-

ных границах оксидными фазами типа  $PbO$ ,  $PbSO_4$ . Для образования таких оксидных фаз в процессе роста пленок методом химического осаждения в рабочие растворы ванн вводят различные окислители, такие как гидразин, сульфит натрия, перекись водорода и др.

В методе же пульверизации условия, ответственные за формирование таких барьеров, сравнительно просто поддаются управлению. Эти условия в данном технологическом процессе определяются составами и скоростью подачи раствора, степенью дисперсности получаемого аэрозоля, мольностью раствора и температурой подложки. Таким образом, возникает возможность управления в технологическом процессе будущими параметрами устройств, такими как фоточувствительность, диапазон рабочих напряжений, температурный интервал, и т. д. Этот факт делает метод

пульверизации весьма привлекательным для использования в промышленном производстве.

### Литература

1. **Бурлак А. В., Зотов В. В., Игнатов А. В., Пастернак В. А., Тюрин А. В.** Влияние окислителя на электрические характеристики пленок сульфида свинца // Поверхность Физика, химия, механика, 1992. — №2. — С. 121—123.
2. **Алешин А. Н., Бурлак А. В., Игнатов А. В., Пастернак В. А., Тюрин А. В.** Вольт-амперные характеристики пленок сульфида свинца с различным содержанием оксидных фаз // Неорганические материалы, 1995, — Т. 31. — №31. — С. 426—427.
3. **Anareev S. I., Kamchatka M. I., Chaschnikov Ju. M., Chesnokova D. V.** The Nature of Photosensitivity of Structure on the Basis of Lead Sulphide // The Third International Conference «Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics. — Uzhorod, Ukraine, 1996 y. Abstracts, p. 31.