

Низкотемпературные исследования химически осажденных пленок твердых растворов замещения на основе селенидов свинца и олова (II)

© В.Ф. Марков[¶], Х.Н. Мухамедзянов, Л.Н. Маскаева, З.И. Смирнова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

(Получена 19 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

Проведены исследования фотоэлектрических характеристик пленок твердого раствора $Pb_{0.902}Sn_{0.098}Se$ на основе четырехслойной композиции $(SnSe-PbSe)_2$, полученной методом послойного гидрохимического синтеза с последующей термической обработкой на воздухе в интервале температур 523–700 К. Измерения проводились при температурах 220–300 К. Определены значения термической и оптической ширины запрещенной зоны, температурного коэффициента оптической ширины запрещенной зоны, темнового сопротивления, вольт-ваттной чувствительности и спектральные характеристики. Установлено, что при температурах термообработки ниже 573 К проводимость четырехслойных композиций $(SnSe-PbSe)_2$ имеет металлический характер, а при более высоких температурах термообработки — полупроводниковый с проводимостью p -типа.

1. Введение

Актуальной проблемой в развитии инфракрасной техники является создание новых высокочувствительных и в то же время доступных материалов. Наиболее информативными являются средний и дальний инфракрасные (ИК) диапазоны (3–14 мкм) [1–5]. Для материалов, используемых в настоящее время в этих диапазонах (кадмий–ртуть–теллур — КРТ, свинец–олово–теллур — СОТ), характерны удовлетворительная стабильность свойств и сложность технологии получения. Актуальной задачей является создание и исследование альтернативных им материалов. К перспективным следует отнести твердые растворы замещения в системе селенид свинца–селенид олова (II) [6–8]. Их особенность заключается в присущей им инверсии зон проводимости при формировании общей структуры $PbSe-SnSe$, в результате чего наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора с увеличением содержания в нем селенида олова и сдвиг диапазона спектральной чувствительности в длинные волны [9,10]. Широкое применение фотодетекторов на основе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ возможно при условии, что тонкопленочная технология их изготовления будет отличаться высокой воспроизводимостью характеристик и будет малозатратной. Указанными качествами обладает метод гидрохимического осаждения. Он не требует сложного технологического оборудования и хорошо апробирован для получения слоев селенида свинца [11–13]. В выполненных ранее работах [14] определены условия синтеза пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ путем послойного гидрохимического осаждения индивидуальных селенидов свинца и олова (II) с их последующей термообработкой на воздухе. Однако подробного изучения их полупроводниковых и фотоэлектрических свойств проведено не было.

Целью настоящей работы являлись низкотемпературные исследования полупроводниковых и фотоэлектрических характеристик пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, полученных послойным химическим осаждением $SnSe$ и $PbSe$ с последующей термообработкой.

2. Методика эксперимента

Гидрохимический синтез пленок селенидов свинца и олова (II) осуществляли в стеклянных герметичных реакторах из молибденового стекла объемом 100 мл, помещенных в термостат марки У-10, точность измерения температуры в котором составляла ± 0.1 К. В качестве материала подложки использовался ситалл марки СТ-50-1-2.

Пленки $PbSe$ осаждали из ванны, содержащей ацетат свинца, этилендиамин, селеномочевину, ацетат аммония и сульфит натрия. Реакционная смесь для получения пленок $SnSe$ включала хлорид олова (II), трилон Б, гидроксид натрия, а также селеномочевину с сульфитом натрия. Пленки селенида свинца получали при температуре 308 К при продолжительности процесса 60 мин, а селенида олова — при 363 К в течение 90 мин. Для формирования пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проводили последовательное четырехкратное нанесение слоев $SnSe$ и $PbSe$ для получения композиции $(SnSe-PbSe)_2$. Полученные композиции подвергали термообработке на воздухе в температурном диапазоне 523–700 К при отношении объема негерметично закрытой емкости к суммарной площади поверхности пленок, равном 32 [15].

Для термического отжига пленок использовалась электрическая печь ПМ-1.0-7 с точностью поддержания температуры ± 2 К.

Измерение толщины пленок проводили весовым и оптическим методами. Спектры отражения снимались

[¶] E-mail: markv@mail.ustu.ru

на инфракрасном спектрофотометре Specord 75 IR в интервале длин волн 2.5–25.0 мкм.

Фазовый состав и структура пленок определялись методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с излучением меди, в интервале углов $2\theta = 20-80^\circ$, в режиме сканирования с шагом 0.02° и временем накопления сигнала в точке 5 с. Доля селенида олова в структуре твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ рассчитывалась по правилу Вегарда [16], при этом использовалось значение периода решетки псевдокубического SnSe 0.6002 нм [17]. Ошибка определения содержания замещающего компонента в твердом растворе не превышала ± 0.4 мол% с доверительной вероятностью 90%.

Исследование фотоэлектрических характеристик проводили в соответствии с ГОСТ 17782-79. Для измерения вольт-ваттной чувствительности $S_{V/W}$ и темнового сопротивления R_D использовался измерительный стенд К.54.410. Источником излучения было абсолютно черное тело с температурой 573 К. Эффективная плотность светового потока, падающего на чувствительную площадку, составляла $9 \cdot 10^{-5}$ Вт/см². Для выполнения электрофизических измерений и исследования свойств полупроводниковых слоев на экспериментальные образцы пленок электрохимическим способом наносились никелевые омические контакты. Размеры чувствительного элемента исследованных образцов составляли 2×2 мм.

Измерение постоянной времени проводили двухчастотным методом (точность $\pm 10\%$). В качестве источника излучения использовался германиевый фотодиод АЛ-109А с длиной волны 0.95 мкм, частота излучения которого регулировалась электронным модулятором в интервале частот 32 Гц–64 кГц.

Низкотемпературные исследования фотоэлектрических характеристик проводили в разработанном вакуумном криостате на основе термоэлектрического микроохлаждателя, работающего на эффекте Пельтье при остаточном давлении 10^{-1} Па в интервале температур 220–300 К, точность поддержания температуры составляла ± 0.2 К. Для определения фотоэлектрических и спектральных характеристик пленок при температуре 80 К использовали азотный криостат.

Относительные спектральные характеристики фотоэлектрической чувствительности снимали с использованием двойного монохроматора SPM-2 на частоте модуляции излучения 1000 Гц. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа накаливания КГМ-12-100, режим работы которой был стабилизирован по току с точностью $\pm 0.2\%$. Запись спектров осуществлялась в автоматическом режиме в диапазоне длин волн 0.4–10.0 мкм с шагом 0.05 мкм.

Определение термической ширины запрещенной зоны проводилось по стандартной методике, основанной на температурной зависимости проводимости [18].

Оптическая ширина запрещенной зоны рассчитывалась исходя из граничной длины волны спектральной характеристики [19].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате послойного гидрохимического осаждения PbSe и SnSe с последующей термообработкой четырехслойных тонкопленочных композиций получены фотоэлектрические твердые растворы замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$, содержащие до 13.2 мол% SnSe.

На рис. 1 приведены зависимости темнового сопротивления R_D пленки состава $Pb_{0.902}Sn_{0.098}Se$, представляющей собой четырехслойную композицию, от температуры термообработки T_{ht} . Термообработка проводилась в интервале температур от 523 до 700 К в течение 60 мин. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что с ростом температуры термообработки с 573 до 653 К сопротивление пленки монотонно снижается с 806 до 52 кОм, оставаясь далее неизменным до 673 К, а затем снова увеличивается и достигает 250 кОм при 693 К. При этом максимум фотоэлектрической чувствительности S_V (кривая 2) соответствует температуре 673 К, что говорит о наличии температуры термообработки, обеспечивающей максимальный уровень фотоэлектрической чувствительности. Это, вероятно, связано с достижением при этой температуре оптимальной концентрации носителей, которая обусловлена содержанием и составом образовавшихся в слое кислородосодержащих фаз. Характер приведенных на рис. 1 зависимостей является типичным для всех режимов термообработки исследованных пленок.

На рис. 2 изображены относительные спектральные характеристики фотоэлектрической чувствительности пленок, подвергнутых термообработке на воздухе при температуре 673 К.

Как следует из рис. 2, длинноволновая граница поглощения пленки на основе твердого раствора $Pb_{0.902}Sn_{0.098}Se$ при температуре $T = 300$ К (кривая 1) находится при 5.51 мкм. Видно, что охлаждение пленки до 220 К (кривая 2) и 80 К (кривая 3) сдвигает правый край фотоэлектрической чувствительности соответственно до 6.0 и 7.5 мкм. Таким образом, разработанный материал, представляющий собой твердый раствор замещения,

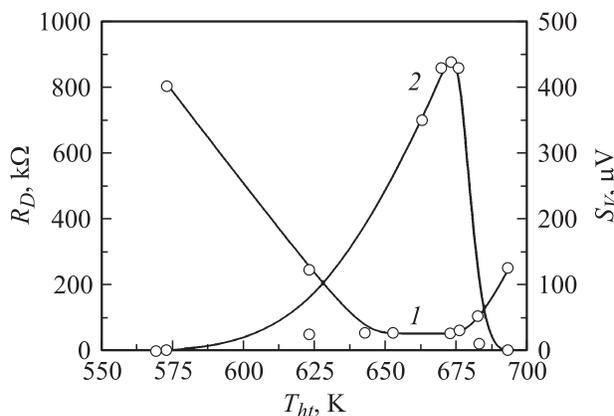


Рис. 1. Зависимости темнового сопротивления R_D (1) и вольтовой чувствительности S_V (2) пленки $Pb_{0.902}Sn_{0.098}Se$ от температуры термообработки T_{ht} .

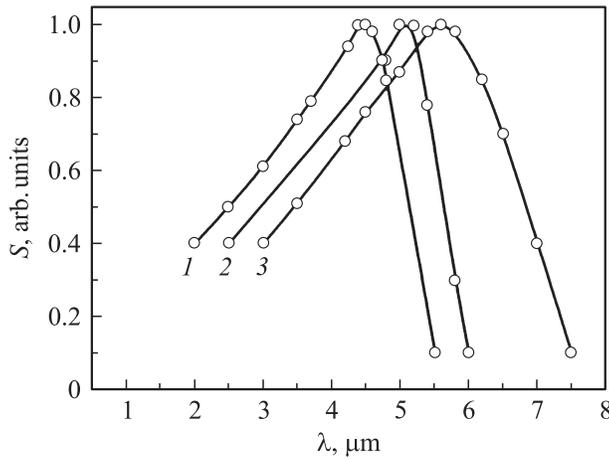


Рис. 2. Спектральные характеристики сигнала фотоответа S пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ при 300 (1), 220 (2) и 80 К (3).

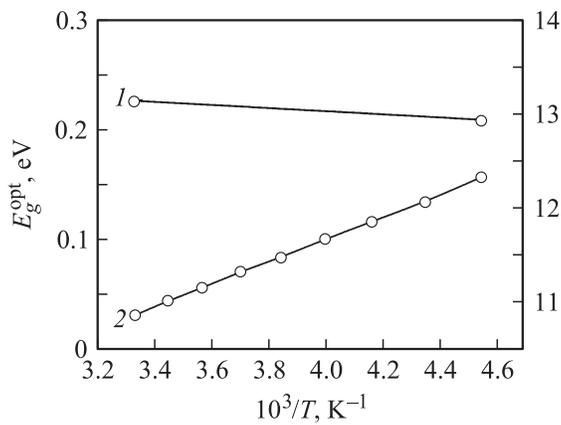


Рис. 3. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} (1) и логарифма темнового сопротивления $\ln R_D$ (2) от температуры пленки $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$. Температура термообработки 673 К.

регистрирует более длинноволновое ИК излучение, чем селенид свинца.

Путем построения зависимости логарифма темнового сопротивления от обратной температуры $\ln R_D = f(1/T)$ (рис. 3, кривая 2) твердого раствора $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ определена термическая ширина запрещенной зоны E_g^t . Ее значение составило 0.201 эВ. Следует отметить, что в свежесаженной и в подвергнутых термообработке при температурах ниже 573 К четырехслойных композициях $(\text{SnSe}-\text{PbSe})_2$ омическое сопротивление слоев уменьшается с понижением температуры, т. е. наблюдается металлический тип проводимости.

На рис. 3 приведена также зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} твердого раствора $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ от температуры (кривая 1). Видно, что оптическая ширина запрещенной зоны при температуре 300 К составляет 0.225 эВ и уменьшается до 0.201 эВ при понижении температуры до 220 К. Из анали-

за результатов следует, что в интервале температур $T = 220-300$ К оптическая ширина запрещенной зоны больше термической. Можно предположить, что это связано с захватом фотонов дефектами структуры поверхности в пленке с образованием электронно-дырочных пар, а также с увеличением энергии активации процесса фотопроводимости на величину, обеспечивающую преодоление поверхностного окисного барьера [20,21]. Температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны в интервале 220–300 К для пленки $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$, термообработанной при 673 К, имеет положительное значение, $\Delta E_g^{\text{opt}}/\Delta T = 2.25 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что характерно для полупроводникового типа проводимости.

Установлено, что полученные пленки $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ после термической обработки при температурах выше 573 К являются полупроводниками p -типа проводимости. Это можно объяснить наличием высоких концентраций электрически активных примесей, образующих акцепторные уровни, которые формируют в материале значительную по величине примесную зону. В создании акцепторных примесных уровней внутри запрещенной зоны участвуют вакансии и несовершенства структуры, а также образуемые при термическом окислении кислородсодержащие соединения свинца (PbO_x , SeO_2 , PbSeO_3 , $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$, PbSeO_4 , $\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_4$, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_4$, $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_4$), которые являются ловушками для неосновных носителей (электронов) [20,22–24].

Полупроводник на основе твердого раствора $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ является невырожденным, так как в противном случае наблюдались бы заметные эффекты фотоэдс и выпрямления. Зависимость логарифма сопротивления от температуры для всех исследованных пленок практически линейна, что характерно для несобственно-го поликристаллического полупроводника с межкристаллическими потенциальными барьерами. При охлаждении пленки темновое сопротивление увеличивается.

На рис. 4 приведены температурные зависимости вольт-ваттной чувствительности $S_{V/W}$ (кривая 1)

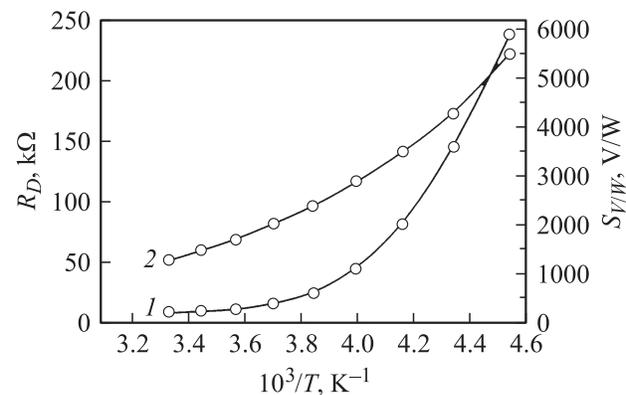


Рис. 4. Зависимости вольт-ваттной чувствительности $S_{V/W}$ (1) и темнового сопротивления R_D (2) от температуры пленки $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$.

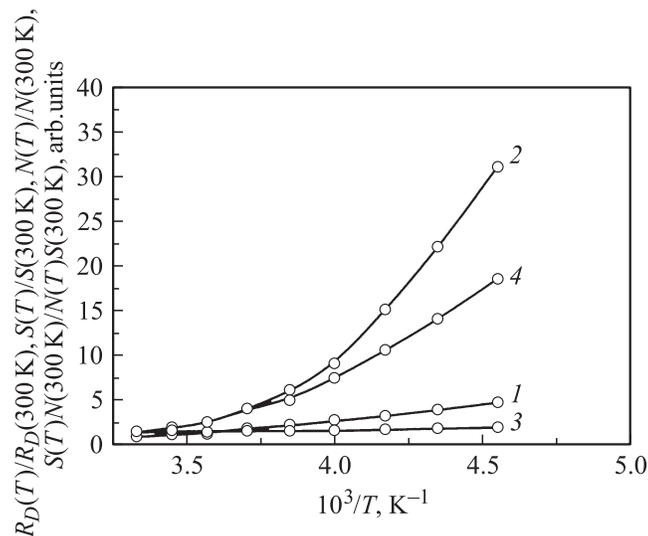


Рис. 5. Температурные зависимости темнового сопротивления, сигнала фотоответа, сигнала шумов, отношения сигнал/шум, нормированных на соответствующие значения при 300 К: 1 — $R_D(T)/R_D(300\text{ К})$, 2 — $S(T)/S(300\text{ К})$, 3 — $N(T)/N(300\text{ К})$, 4 — $S(T)N(300\text{ К})/N(T)S(300\text{ К})$.

и темнового сопротивления R_D (кривая 2) пленки $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$, термообработанной при 673 К. Сопротивление составило 52 кОм при температуре 300 К и увеличилось при температуре 220 К до 222 кОм. Вольт-ваттная чувствительность увеличилась при этом от 190 до 5890 В/Вт.

На рис. 5 представлены температурные зависимости отношений значений темнового сопротивления R_D , сигнала фотоответа S , сигнала шумов N и отношения S/N пленки $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ при температуре T к их значениям при температуре 300 К. Из рисунка видно, что если при охлаждении от 300 до 220 К фотоотклик пленки увеличивается в 31 раз, то шумы только в 1.7 раза. Отсюда следует возрастание отношения сигнал/шум в 22 раза, что фактически обеспечивает увеличение обнаружительной способности чувствительных элементов во столько же раз. Необходимо отметить, что постоянная времени, равная 2 мкс при 300 К, при снижении температуры до 220 К увеличивается до 15 мкс.

4. Заключение

Установлено, что длинноволновая граница поглощения пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$, полученной путем термообработки гидрохимически осажденной четырехслойной композиции $(\text{SnSe}-\text{PbSe})_2$, при температуре 300 К составила 5.51 мкм, что находится в более длинноволновой области ИК спектра, чем в случае селенида свинца. Охлаждение пленки указанного состава до 220 и 80 К сдвигает край фоточувствительности до 6.0 и 7.5 мкм соответственно.

По результатам низкотемпературных исследований в интервале 300–220 К термическая ширина запрещен-

ной зоны и температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ соответственно составили 0.201 эВ и $2.25 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Значение оптической ширины запрещенной зоны в указанном температурном интервале уменьшается с 0.225 до 0.207 эВ.

Список литературы

- [1] Р.Дж. Кисс, П.В. Крузе, Э.Г. Патли. *Фотоприемники видимого и ИК диапазонов* (М., Радио и связь, 1985).
- [2] Ж. Госсорг. *Инфракрасная термография. Основы, техника, применение* (М., Мир, 1988).
- [3] Б.Н. Формозов. *Аэрокосмические фотоприемные устройства видимого и инфракрасного диапазона* (СПб., ГУАП, 2002).
- [4] Л.Н. Курбатов. *Прикладная физика*, № 3 (1999).
- [5] А.М. Юшин. *Оптоэлектронные приборы и их зарубежные аналоги. Справочник* (М., ИП Радиософт, 2000).
- [6] Б.А. Волков, О.А. Панкратов, А.В. Сазонов. *ФТТ*, **26** (2), 430 (1984).
- [7] В.С. Земсков, В.Б. Лазарев. *Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник* (М., Наука, 1978).
- [8] Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. *Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства* (Киев, Наук. Думка, 1984).
- [9] A. Szczerbakow, H. Berger. *J. Cryst. Growth*, **139** (1,2), 172 (1994).
- [10] А.В. Сазонов. Автореферат дис. канд. физ.-мат. наук (М., 1984).
- [11] Х.Н. Мухамедзянов, М.П. Миронов, С.И. Ягодин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. *Цветные металлы*, **12**, 57 (2009).
- [12] Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Х.Н. Мухамедзянов. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **7** (2), 189 (2005).
- [13] В.Ф. Марков. Автореферат дис. д-ра хим. наук (Екатеринбург, УГТУ, 1998).
- [14] М.П. Миронов, А.Ю. Кирсанов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. *Бутлеровские сообщения*, **19** (3), 45 (2010).
- [15] М.П. Миронов, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Дьяков, Р.Д. Мухамедьяров, Х.Н. Мухамедзянов, З.И. Смирнова. Патент № 2357321 Российской Федерации, (15) МПК Н 01 L 21/36. Оpubл. 27.05.2009, Бюл. № 154 с.
- [16] L. Vegard. *Z. Phys.*, **5**, 17 (1921).
- [17] *ASTM X-ray diffraction data cards*, **14–159** (Philadelphia, 1968).
- [18] Ю.Р. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [19] Л.А. Сена. *Единицы физических величин и их размерности* (М., Наука, 1988).
- [20] J.N. Humphrey, R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **105** (6), 1736 (1957).
- [21] Д.В. Казанцев, Ю.Г. Селиванов, В.Т. Трофимов, Е.Г. Чижевский. *Письма ЖЭТФ*, **62** (5), 422 (1995).
- [22] J.N. Humphrey, W.W. Scanlon. *Phys. Rev.*, **105** (2), 469 (1957).
- [23] R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **104** (6), 1508 (1956).
- [24] J.A. Humphrey, R.L. Petritz. *Phys. Rev.*, **105** (4), 1192 (1957).

Редактор Л.В. Шаронова

Low temperature researches of chemically deposited films of substitutional solid solutions based on lead and tin (II) selenides

V.Ph. Markov, H.N. Mukhamedzyanov, L.N. Maskaeva, Z.I. Smirnova

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, 620002 Ekaterinburg, Russia

Abstract In the 220–300 K temperature interval the researches of photoelectric characteristics of $\text{Pb}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}\text{Se}$ solid solution films on the basis of the four-layer composition $(\text{SnSe}-\text{PbSe})_2$, obtained by the method of level-by-level hydrochemical synthesis with the subsequent heat treatment on air in the 523–700 K temperature interval, are carried out. Values of thermal and optical bandgaps, temperature factor of optical bandgap, dark resistance, volt-watt sensitivity and spectral characteristics are determined. It is established, that at temperatures of heat treatment lower than 573 K the type of conductivity of four-layer compositions $(\text{SnSe}-\text{PbSe})_2$ has a metal character, and at higher temperatures of heat treatment — a semiconductor character with *p*-type conductivity.