

03

Фотоэлектрические характеристики наноструктурированных гидрохимически осажденных пленок твердого раствора замещения $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$

© Л.Н. Маскаева¹, В.Ф. Марков², В.М. Баканов², Х.Н. Мухамедзянов²

¹ Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: markv@mail.ustu.ru, newage@isnet.ru

(Поступила в Редакцию 9 августа 2011 г.)

В окончательной редакции 10 октября 2011 г.)

Исследованы фотоэлектрические характеристики пленок твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, полученных методом совместного гидрохимического осаждения $PbSe$ и $SnSe$ с последующей термической обработкой на воздухе при 573–700 К. В интервале температур 220–300 К определены значения термической и оптической ширины запрещенной зоны, температурного коэффициента оптической ширины запрещенной зоны, темнового сопротивления, вольт-ваттной чувствительности и диапазон спектральной чувствительности. Установлено, что при термообработке ниже 573 К проводимость пленок твердых растворов $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ имеет металлический характер, а при более высоких температурах термообработки — полупроводниковый с проводимостью p -типа. Состав твердого раствора не зависит от температуры термообработки и формируется в процессе осаждения.

1. Введение

Создание новых высокочувствительных и доступных материалов для среднего и дальнего инфракрасных (ИК) диапазонов (3–14 μm) является актуальной задачей в развитии современной ИК-техники. Для материалов, используемых в этих диапазонах в настоящее время (твердые растворы $Cd-Hg-Te$, $Pb-Sn-Te$), характерны сложность технологии получения и удовлетворительная стабильность свойств. К числу перспективных материалов следует отнести твердые растворы замещения в системе селенид свинца–диселенид олова [1,2]. Для них характерна инверсия зон проводимости при формировании общей структуры $PbSe-SnSe$, обуславливающая уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора с увеличением содержания в нем селенида олова и вызванный этим сдвиг диапазона спектральной чувствительности в длинноволновую область ИК-спектра [3,4]. Для их получения может быть использован метод гидрохимического осаждения, не требующий сложного технологического оборудования и хорошо апробированный при получении слоев селенида свинца [5–7]. В выполненных ранее работах [6,8] определены условия синтеза пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0.096$) путем совместного гидрохимического осаждения селенида свинца и диселенида олова с их последующей термообработкой на воздухе. Однако не было проведено подробного изучения их полупроводниковых и фотоэлектрических свойств.

Целью настоящей работы являются исследования полупроводниковых и фотоэлектрических характеристик пленок твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, полученных

методом совместного гидрохимического осаждения $SnSe$ и $PbSe$ с последующей термообработкой на воздухе.

2. Методика эксперимента

Гидрохимический синтез пленок твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ осуществлялся в стеклянных герметичных реакторах из молибденового стекла объемом 100 мл, помещенных в термостат марки „U-10“, точность измерения температуры в котором составляла ± 0.1 К. В качестве материала подложки использовался ситалл марки СТ-50-1-2.

Реакционная смесь включала ацетат свинца, дихлорид олова, цитрат натрия, гидроксид аммония, селеномочевину и сульфит натрия. Температура осаждения пленок варьировалась от 333 до 353 К, а время — от 30 до 180 min.

Полученные пленки для сенсibilизации к ИК-излучению подвергали термообработке на воздухе в негерметично закрытой емкости при 573–700 К, принимая отношение объема емкости к суммарной площади поверхности пленок равным 32 [9].

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

Измерение толщины пленок проводилось оптическим методом. Спектры отражения регистрировались на ИК-спектрофотометре Specord 75 IR в интервале длин волн 2.5–25.0 μm .

Фазовый состав и структура пленок определялись методом рентгеновской дифракции на дифрактометре

ДРОН-3 с медным излучением 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 [10], при этом использовалось значение периода решетки псевдокубического SnSe, равное 0.6002 nm [11]. Ошибка определения содержания замещающего компонента в твердом растворе не превышала $\pm 0.4 \text{ mol.}\%$ с доверительной вероятностью 90%.

Исследование фотоэлектрических характеристик проводилось в соответствии с ГОСТ 17782-79. Для измерения вольт-ваттной чувствительности и темнового сопротивления использовался измерительный стенд К.54.410. 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 $2 \times 2 \text{ mm}$.

Постоянная времени измерялась двухчастотным методом с точностью $\pm 10\%$.

Низкотемпературные исследования фотоэлектрических характеристик проводились в вакуумном криостате при остаточном давлении 10^{-1} Pa в интервале температур $220\text{--}300 \text{ K}$ с точностью поддержания температуры $\pm 0.2 \text{ K}$. Для определения фотоэлектрических и спектральных характеристик пленок при температуре 80 K использовался азотный криостат.

Относительные спектральные характеристики fotocувствительности измерялись с использованием двойного монохроматора SPM-2 на частоте модуляции излучения 1000 Hz .

Определение термической ширины запрещенной зоны проводилось по стандартной методике, основанной на температурной зависимости проводимости [12].

Оптическая ширина запрещенной зоны рассчитывалась исходя из красной границы спектральной характеристики [13].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате совместного гидрохимического осаждения PbSe и SnSe с последующей термообработкой получены fotocувствительные пленки твердых растворов замещения $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$.

На рис. 1 приведены зависимости темнового сопротивления R_D пленок от температуры термообработки T_{th} . Термообработка проводилась в течение 60 min. Из рис. 1 (кривая 1) видно, что с ростом температуры термообработки с 573 до 676 K сопротивление пленки сначала медленно, а затем более резко увеличивается с 55 до $925 \text{ k}\Omega$. При этом максимум интегральной fotocувствительности S_V (кривая 2) соответствует температуре 653 K , что указывает на наличие для данного состава твердого раствора оптимальной температуры

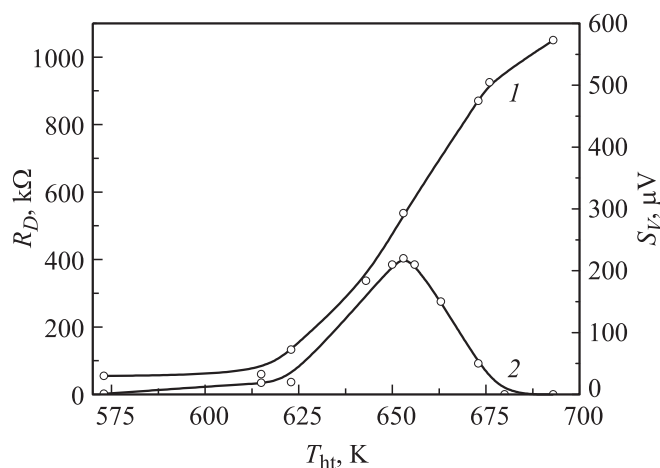


Рис. 1. Зависимость темнового сопротивления R_D (1) и вольтовой чувствительности S_V (2) пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ от температуры термообработки T_{th} .

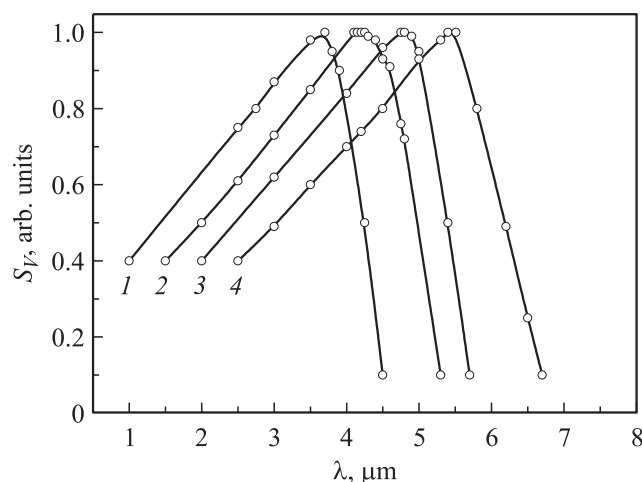


Рис. 2. Спектральные характеристики пленки PbSe при 300 K (1) и твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ при 300 (2), 220 (3) и 80 K (4).

термообработки, при которой достигается оптимальная концентрация носителей, обусловленная содержанием и составом образовавшихся в слое кислородсодержащих фаз [5,9]. Характер приведенных на рис. 1 зависимостей является типичным для всех режимов термообработки исследованных пленок.

На рис. 2 изображены относительные спектральные характеристики fotocувствительности пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, подвергнутой термообработке на воздухе при 653 K , при различных рабочих температурах.

Как следует из рис. 2, длинноволновая граница поглощения пленки на основе твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, при температуре 300 K (кривая 2) находится при $5.3 \mu\text{m}$. Видно, что охлаждение пленки до 220 (кривая 3) и 80 K (кривая 4) сдвигает правый край fotocувствительности соответственно до 5.7 и $6.7 \mu\text{m}$. Сравнение спектральной характеристики при 300 K со

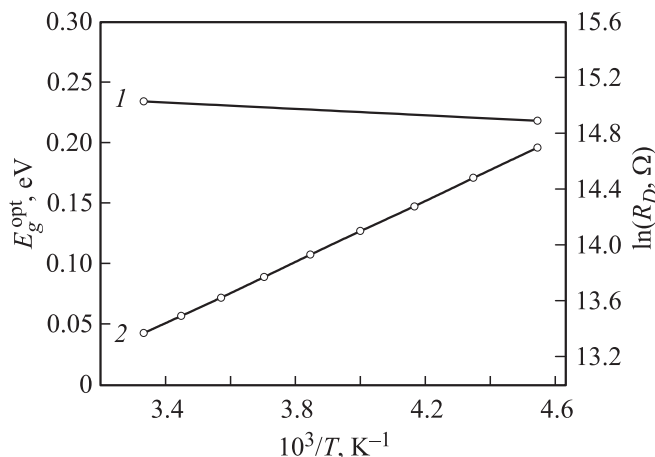


Рис. 3. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} (1) и логарифма темного сопротивления $\ln R_D$ (2) от температуры пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$. Температура термообработки 673 К.

спектром пленки индивидуального селенида свинца, полученной ранее [8,9] (кривая 1), показывает, что красная граница твердого раствора сдвинута в длинноволновую область на $0.8 \mu m$.

Путем построения зависимости логарифма темного сопротивления $\ln R_D$ от обратной температуры $\ln R_D - 1/T$ (рис. 3, кривая 2) твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ определена его термическая ширина запрещенной зоны E_g^t . Ее значение составило $0.215 eV$. Следует отметить, что для пленок, подвергнутых термообработке при температурах ниже 573 К, наблюдается металлический тип проводимости.

На рис. 3 приведена также температурная зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ (кривая 1). Видно, что оптическая ширина запрещенной зоны при температуре 300 К, равная $0.234 eV$, уменьшается до $0.218 eV$ при понижении температуры до 220 К. Из анализа результатов следует, что в интервале температур 220–300 К значение оптической ширины запрещенной зоны больше термической. Можно предположить, что это связано с захватом фотонов дефектами структуры поверхности в осажденной пленке с образованием электронно-дырочных пар, а также с увеличением энергии активации процесса фотопроводимости на величину, обеспечивающую преодоление поверхностного окисного барьера [14,15]. Другим объяснением превышения значения оптической ширины запрещенной зоны над термической может быть большой вклад ионно-ковалентного типа химической связи в исследованных соединениях. Известно, что в этом случае при изменении электронных состояний происходят смещения ионов решетки, что сопровождается возвратом части энергии, затраченной на электронный переход. Этот процесс возврата требует времени, значительно превосходящего длительность акта поглощения. Поэтому на переход электрона из

валентной зоны в зону проводимости под действием света будет затрачена энергия, соответствующая неизменной конфигурации решетки и энергии ее тепловых колебаний. В случае термической ионизации атомов решетки эти процессы могут происходить одновременно или в обратном порядке, т. е. тепловое движение сначала создает благоприятную конфигурацию атомов, а затем совершается электронный переход [16,17]. Температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны в интервале 220–300 К для пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, термообработанной при 673 К, имеет положительное значение $\Delta E_g^{opt}/\Delta T = 2.0 \cdot 10^{-4} eV/K$, что характерно для полупроводникового типа проводимости.

Установлено, что полученные пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ после термической обработки при температурах выше 573 К являются полупроводниками *p*-типа. Это можно объяснить наличием высоких концентраций электрически активных примесей, образующих акцепторные примесные 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 оксиды, селениты и окисселениты свинца (PbO_x , SeO_2 , $PbSeO_3$, $2PbO \cdot PbSeO_3$, $4PbO \cdot PbSeO_3$, $PbSeO_4$, $PbO \cdot PbSeO_4$, $4PbO \cdot PbSeO_4$, $2PbO \cdot PbSeO_4$), которые являются ловушками для неосновных носителей (электронов) [14,18–20]. Полупроводник на основе твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ является невырожденным, так как в противном случае наблюдались бы заметные эффекты фотоэдс и выпрямления.

На рис. 4 приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности $S_{V/W}$ (кривая 1) и темного сопротивления R_D (кривая 2) пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, термообработанной при 653 К от температуры слоя. При температуре 300 К омическое сопротивление пленки составило $573 k\Omega$, а при 220 К оно увеличилось до $2.41 M\Omega$.

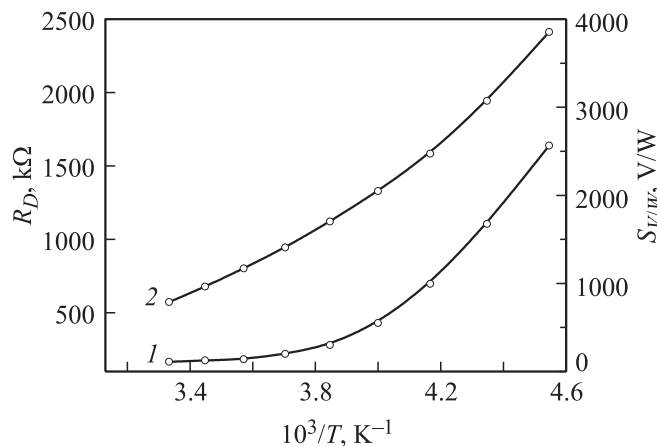


Рис. 4. Зависимость вольт-ваттной чувствительности $S_{V/W}$ (1) и темного сопротивления R_D (2) от температуры пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$.

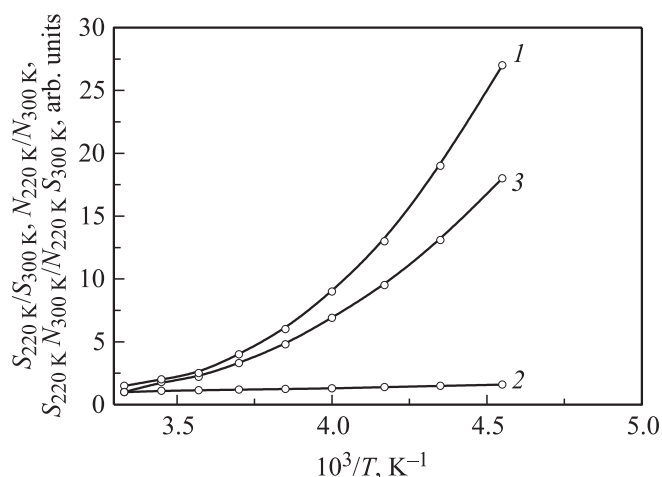


Рис. 5. Зависимость отношений сигналов фотоотклика S_{220K}/S_{300K} (1), шумов N_{220K}/N_{300K} (2) и отношения сигнал/шум $S_{220K}N_{300K}/N_{220K}S_{300K}$ (3) фоторезистора на основе пленки твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ от температуры.

Вольт-ваттная чувствительность при понижении температуры в этом интервале увеличилась с 95 до 2560 В/Вт.

На рис. 5 представлены температурные зависимости отношений значений сигнала фотоотклика S (кривая 1), шумов N (кривая 2) и отношения S/N (кривая 3) фоторезистора, изготовленного на основе пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, при 220 К к их значениям при 300 К. Из рисунка видно, что при охлаждении от 300 до 220 К фотоотклик увеличивается в 27 раз, то шумы фоторезистора — только в 1.5 раза. Отсюда отношение сигнал/шум возрастает в 18 раз, что фактически обеспечивает увеличение обнаружительной способности прибора во столько же раз. Постоянная времени фоторезистора, изготовленного на основе пленки $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, равная $3 \mu s$ при 300 К, при снижении температуры до 220 К увеличивается до $18 \mu s$.

4. Выводы

1. Установлено, что длинноволновая граница поглощения пленки твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, полученной путем совместного гидрохимического осаждения $PbSe$ и $SnSe$, при температуре 300 К находится при $5.3 \mu m$, т. е. смещена в длинноволновую область ИК-спектра на $0.8 \mu m$ по сравнению со случаем селенида свинца. Охлаждение пленки указанного состава до 220 и 80 К сдвигает правый край fotocувствительности до 5.7 и $6.7 \mu m$ соответственно.

2. По результатам низкотемпературных исследований в интервале 300–220 К термическая ширина запрещенной зоны и температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны пленки твердого раствора $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ составили соответственно 0.215 эВ и $2.0 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Значение оптической ширины запре-

щенной зоны в указанном температурном интервале уменьшается с 0.234 до 0.218 эВ.

3. Характер проводимости пленок зависит от температуры термообработки на воздухе и меняется при 573 К с металлического на полупроводниковый p -типа.

Список литературы

- [1] В.С. Земсков, В.Б. Лазарев. Твердые растворы в полупроводниковых системах. Справочник. Наука, М. (1978). 198 с.
- [2] Н.П. Гавалешко, П.Н. Горлей, В.А. Шендеровский. Узкозонные полупроводники. Получение и физические свойства. Наук. думка, Киев (1984). 288 с.
- [3] A. Szczerbakow, H. Berger. *J. Cryst. Growth* **139**, 1–2, 172 (1994).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. Наука, М. (1975). 195 с.
- [5] Х.Н. Мухамедзянов, М.П. Миронов, С.И. Ягодин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. Цветные металлы **12**, 57 (2009).
- [6] Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Х.Н. Мухамедзянов. Конденсированные среды и межфазные границы **7**, 2, 189 (2005).
- [7] В.Ф. Марков. Физико-химические закономерности направленного химического синтеза пленок халькогенидов металлов и их твердых растворов осаждением из водных сред. Автореф. докт. дис. ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург (1998). 44 с.
- [8] Н.А. Третьякова. Гидрохимический синтез, состав, структура, морфология и свойства пленок $PbSe$, $SnSe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Автореф. канд. дис. ИВТЭХ УрО РАН, Екатеринбург (2006). 24 с.
- [9] М.П. Миронов, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Дьяков, Р.Д. Мухамедьяров, Х.Н. Мухамедзянов, З.И. Смирнова. Способ сенсibilизации химически осажденных пленок селенида свинца к ИК-излучению. Патент № 2357321 РФ. МПК H011 21/36. Оpubл. 27.05.2009. Бюл. № 15. 4 с.
- [10] L. Vegard. *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [11] ASTM. X-ray diffraction data cards. Philadelphia (1968).
- [12] Ю.Р. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$, PbS . Наука, М. (1968). С. 322.
- [13] Л.А. Сена. Единицы физических величин и их размерности. Наука, М. (1988). С. 318.
- [14] J.N. Humphrey, R.L. Petritz. *Phys. Rev.* **105**, 6, 1736 (1957).
- [15] Д.В. Казанцев, Ю.Г. Селиванов, В.Т. Трофимов, Е.Г. Чижевский. Письма в ЖЭТФ **62**, 5, 422 (1995).
- [16] Л. Стильбанс. Физика полупроводников. Сов. радио, М. (1967). С. 402.
- [17] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). С. 203, 381.
- [18] J.N. Humphrey, W.W. Scanlon. *Phys. Rev.* **105**, 2, 469 (1957).
- [19] R.L. Petritz. *Phys. Rev.* **104**, 6, 1508 (1956).
- [20] J.N. Humphrey, R.L. Petritz. *Phys. Rev.* **105**, 4, 1192 (1957).