

© Т.А. Алексеева, Н.А. Третьякова, 2012 г.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

г. Екатеринбург
ГОУ ВПО «Уральский институт государственной противопожарной
службы МЧС России»
г. Екатеринбург
tat-alekseeva@mail.ru

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Важное место среди полупроводниковых материалов с востребованными функциональными свойствами принадлежат тонким пленкам халькогенидов металлов, в частности сульфиду свинца. Обладая уникальным набором электрофизических свойств, PbS находит широкое применение в электронной технике. Актуальным вопросом при получении тонкопленочных соединений сульфида свинца остается воспроизводимость функциональных свойств. Варьирование условий осаждения тонких пленок PbS позволяет регулировать процессы зародышеобразования и роста слоев, изменяя их функциональные и полупроводниковые свойства.

Установлено влияние легирования различными солями кадмия реакционной смеси на структуру и свойства пленок сульфида свинца.

Осаждение осуществлялось в цитратно-аммиачной системе, содержащей ацетат свинца (II), тиомочевину, цитрат натрия как комплексообразующего агента, гидроксид аммония, в термостатируемых условиях при температуре 353 К на ситалловых подложках в течение 90 минут. В реакционную смесь вводились следующие соли кадмия CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CdSO_4 в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Кинетические исследования показали, что с увеличением концентрации в реакционной смеси добавок солей кадмия возрастает индукционный период осаждения твердой фазы от 1 до 4 минут, меняется цвет пленок от серого до практически черного, что свидетельствует об изменении их морфологии. При анализе полученных пленок методом рентгеновской дифракции обнаружена только кубическая фаза со структурой $B1$, принадлежащая сульфиду свинца. Для каждой концентрации соли кадмия в реакционной смеси была найдена постоянная кристаллической решетки PbS. Обнаружено, что при содержании в реакционной смеси любой из исследованных солей до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л период кристаллической решетки остается практически постоянным и составляет

0,5935±0,0001 нм, что фактически соответствует справочному значению $a_{B1} = 0,5936$ нм для монокристаллического образца PbS со структурой B1 (рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации солей кадмия в реакторе значение постоянной решетки начинает снижаться, что говорит об образовании твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ путем изоморфного замещения ионов свинца ($r_{Pb^{2+}} = 0,120$ нм) в решетке PbS на кадмий, имеющий меньший ионный радиус 0,098 нм.

Установлено, что состав твердого раствора в определенных пределах зависит от вида анионной компоненты. Из полученных данных можно заключить, что концентрация кадмия около $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л является пороговой для образования фазы твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$.

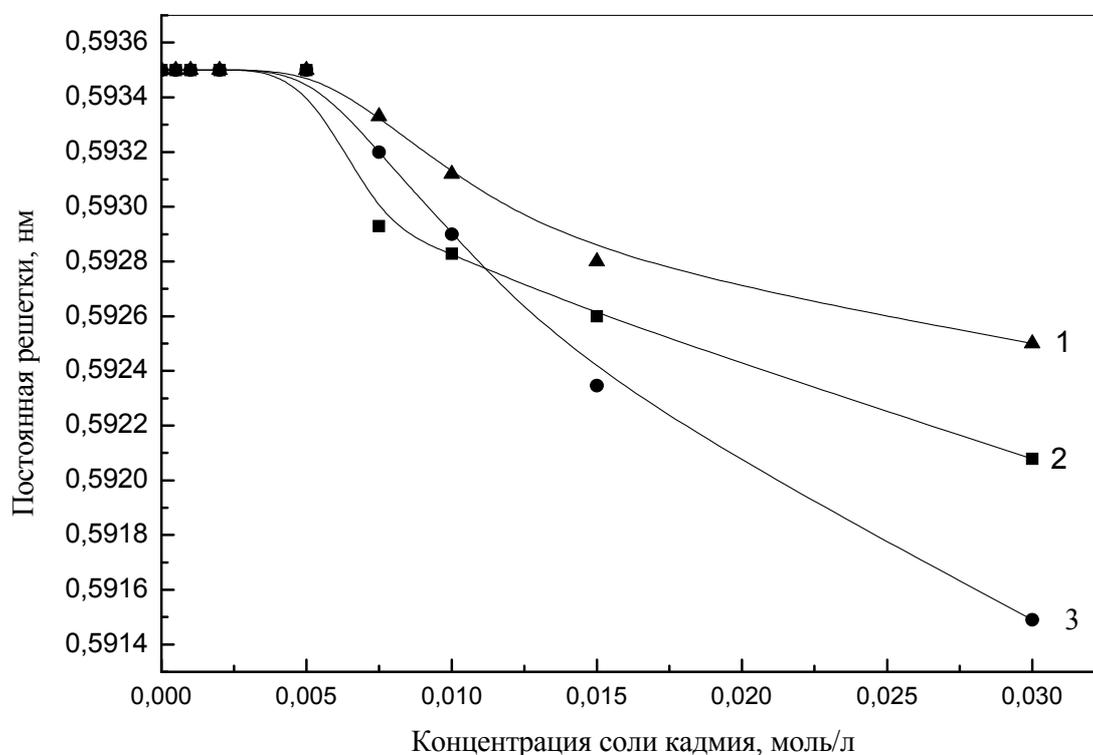


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра постоянной решетки химически осажденных пленок PbS при допировании реакционной смеси солями кадмия: CdI_2 (1); $CdCl_2$ (2); $Cd(CH_3COO)_2$ (3). Время осаждения – 90 мин. Температура осаждения – 353 К

Характер легирующего действия кадмия на сульфид свинца в значительной мере сказывается и на его фотоэлектрических свойствах. Пленки, осажденные из реакционной смеси, допированной солями кадмия в пределах $(2 \div 8) \cdot 10^{-3}$ моль/л, по своим спектральным характеристикам

соответствуют индивидуальному PbS, проявляя фоточувствительность в диапазоне 0,4–3,0 мкм.

На рис. 2 приведено изменение вольтовой чувствительности пленок PbS в зависимости от добавок в реакционную смесь солей кадмия. При сопоставлении его с рис. 1 можно заключить, что положения максимумов на кривых фотоответа пленок фактически соответствуют реакционным концентрациям солей кадмия, которые являются пороговыми для образования твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$.

Рис. 2 демонстрирует и влияние на фоточувствительные свойства полученных пленок анионной компоненты солей. Наибольшую величину фотоответа в области низких добавок солей имеют слои, осажденные с использованием йодида кадмия. При концентрациях выше $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л роль анионной компоненты соли практически нивелируется.

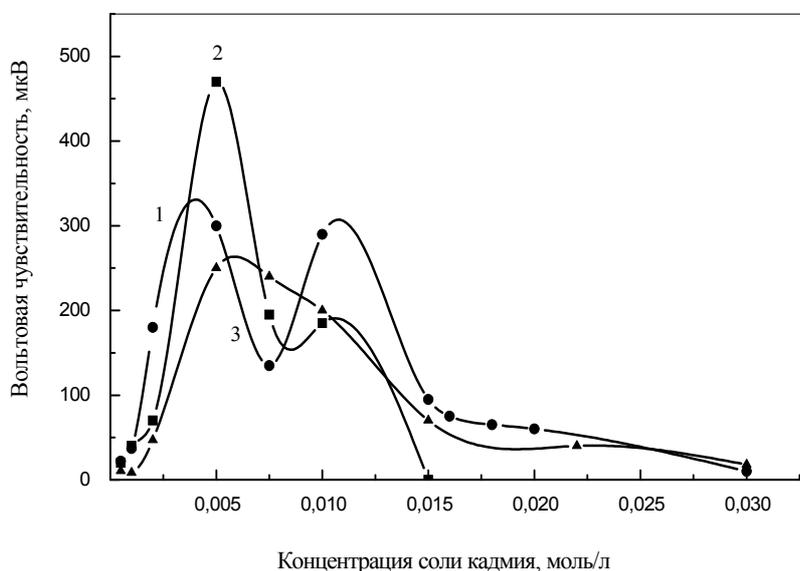


Рис. 2. Вольтовая чувствительность химически осажденных пленок PbS при допировании реакционной смеси солями кадмия: $CdBr_2$ (1); CdJ_2 (2); $CdCl_2$ (3). Время осаждения – 90 мин. Температура осаждения – 353 К

Обнаруженные эффекты легирующего действия кадмия на пленки сульфида свинца находятся в довольно узком концентрационном интервале по вводимому в реакционную смесь металлу ($5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) до момента образования твердого раствора замещения. Варьирование условий осаждения приводит к модификации фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца, обеспечивая получение обладающего высоким уровнем фоточувствительности материала. Это позволит создать на его основе ИК-детекторы с уникальным комплексом фотоэлектрических характеристик.