

УДК: 621.333.45:546.815'22.48'22

Мухамедьяров Р. Д., Китаев Г. А.,
Маркова В.М., Стук В. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК $Cd_xPb_{1-x}S$ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

В псевдобинарной системе $CdS - PbS$ существует ограниченная ($x \leq 0,24$) область твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ со структурой типа $NaCl$ [1—4]. Анализ данных по электрофизическим свойствам показывает, что, несмотря на резкое увеличение ширины запрещенной зоны $Cd_xPb_{1-x}S$ при увеличении содержания кадмия (для $x=0,058$ $\Delta E=0,504$ эВ при 77 К [4]) по сравнению с PbS (0,307 эВ при 77 К [5]), концентрация носителей в монокристаллах и пленке $Cd_xPb_{1-x}S$, по данным [3, 4], увеличивается, а подвижность падает с увеличением содержания кадмия. Это свидетельствует о росте дефектности с увеличением содержания кадмия в пленках $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных вакуумным испарением. При химическом осаждении из водных растворов (см. [6]) гомогенные пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ без применения диффузионного отжига получить невозможно. Таким образом, полупроводникового материала $Cd_xPb_{1-x}S$, пригодного для изготовления приборов, авторам работ [1—4, 6], использовавших как физические, так и химические способы синтеза, получить не удалось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследован процесс роста пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ при химическом способе осаждения из традиционного водного раствора, содержащего комплексные соли металлов, щелочь и тиомочевину. Осаждение пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ проводили из реакционного раствора, предварительно оптимизированного на максимум вольтовой чувствительности по источнику типа «А» синтезируемых поликристаллических пленок. Пленки осаждались на подложках из полированного аморфного кварца и ситалла СТ-50. Толщину пленок варьировали изменением только времени осаждения.

Оптическое совершенство полученных пленок позволяет использовать интерференцию пропускания (или отражения) в области 2—5 мкм для определения толщины h . Показатель преломления n рассчитывали на основе минимума пропускания в той же области, используя методику Розенберга [7, с. 121] для однородного непоглощающего слоя.

Как видно из рис. 1, рост пленки не зависит от материала подложки и является линейной функцией времени для $t \leq 70$ мин. Толщина пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ лимитируется истощением реакционного раствора и достигает 1,5 мкм. Были измерены также толщины пленок CdS ($h=0,58$ мкм) и PbS ($h=1,44$ мкм), осажденных отдельно из оптимального раствора за 70 мин поочередным исключением соли одного из двух металлов.

Оптические измерения толщины пленок дополнены измерением толщины весовым методом. Данные показывают $Cd_xPb_{1-x}S$ превышение

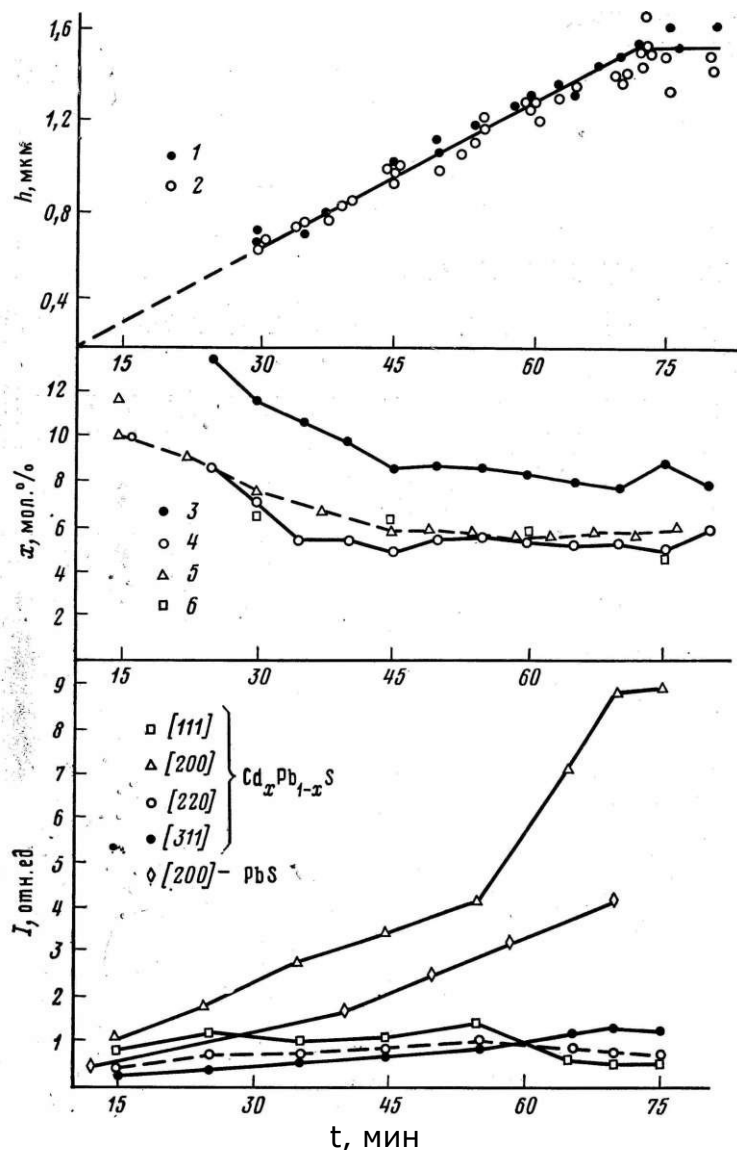


Рис. 1. Изменения толщины (h), состава (x) и текстуры (амплитуда рефлексов I) пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ в процессе роста. Толщина для образцов: 1 — на кварцевых подложках; 2 — на ситалловых подложках. Содержание Cd: 3 — элементное для образцов (1121-1122); 4 — для микрокристаллов (МК) образцов (1121-1122); 5 — для МК образцов (1047-1048); 6 — для МК образцов (01144), $h=0,3$ мкм

оптической толщины пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ над весовой на 3—8%, что указывает

на меньшую плотность упаковки материала пленки по сравнению с монокристаллом.

Для определения кристаллической структуры тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-1 с медным излучением и никелевым фильтром. Рефлексы, относящиеся к какой-либо другой фазе, кроме твердого раствора, в фотопроводящих пленках, полученных из оптимального реакционного раствора, не

обнаружены. Параметр решетки a и ошибку его измерения вычисляли по известным формулам

$$a = \sqrt[3]{\frac{209,151 - 43,89x}{1-x}}$$
[8, с. 88, 91]. Используя формулу $a = \sqrt[3]{209,151 - 43,89x}$ как наиболее верную [1], можно определить изменение содержания кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ в процессе роста пленки (см. рис. 1).

1740

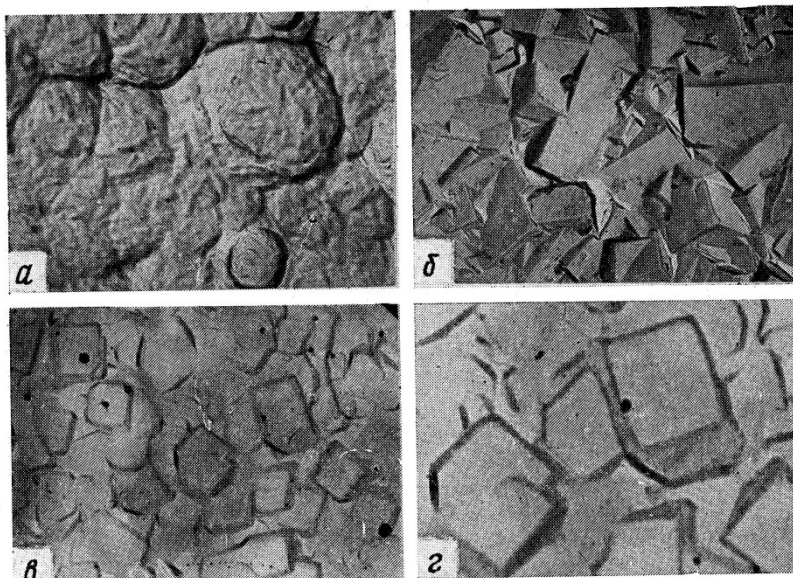


Рис. 2. Микрофотографии угольных реплик химически осажденных пленок (X17000): а - CdS ($h=0,58$ мкм); б - PbS ($h=1,44$ мкм); в - $Cd_xPb_{1-x}S$ ($h=1,3$ мкм); г - $Cd_xPb_{1-x}S$ ($h=1,50$ мкм)

Рентгенодифрактометрическое исследование осажденной отдельно из оптимального раствора пленки CdS ($h=0,58$ мкм) показало, что она практически аморфна. Следовательно, отсутствие рефлексов фаз сульфида кадмия не является доказательством его отсутствия в пленке $Cd_xPb_{1-x}S$. Поэтому данные о кристаллическом составе пленки через изменение постоянной решетки дополнены данными элементного анализа рентгенорадиометрическим методом [9, с. 112] (см. рис. 1), который учитывает как кристаллическую, так и аморфную фазы вещества в пленке. Сравнение данных элементного и рентгеноструктурного анализа содержания в одних и тех же образцах пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ (см. рис. 1) показывает наличие 2,5 мол. % рентгеноаморфного сульфида кадмия в пленке при толщине пленки 1,50 мкм.

Для уточнения изменения состава пленки в процессе роста проведено рентгеноструктурное исследование пленок, осажденных за отдельные последовательные (по 15 мин) промежутки времени. Результаты рентгеноструктурного анализа в координатах $x(t)$ приведены на рис. 1. Из них видно, что состав послойных пленок соответствует ранее полученным данным. Посторонние фазы, как и для пленок при обычном осаждении, не обнаружены. Сравнение данных показывает, что рентгенодифракционный метод определения состава твердого раствора по изменению постоянной решетки дает состав верхнего слоя пленки, как более кристаллизованного, при толщинах более 0,8 мкм. При меньшей толщине преобладает усреднение состава,

следовательно, в интервале 15—30 мин происходит также осаждение пленки с $x \approx 0,06$, как и при $t > 30$ мин.

Микроструктуру пленок исследовали методом угольных реплик на электронном микроскопе типа УЭМБ-100 К при увеличении 13 000—17 000. Микрофотографии пленок CdS и PbS максимальной толщины и $Cd_xPb_{1-x}S$ различной толщины (в характерных точках) представлены на рис. 2. Текстуру пленок PbS и $Cd_xPb_{1-x}S$ исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 (рис. 1). Наблюдается резкое различие в микроструктуре пленок CdS и PbS. Как видно из рис. 2, пленка сульфида кадмия представляет собой сплошное поле, 20% которого занимают агрегаты круглой формы (сплюснутые шары) различных размеров. Включения примесей,

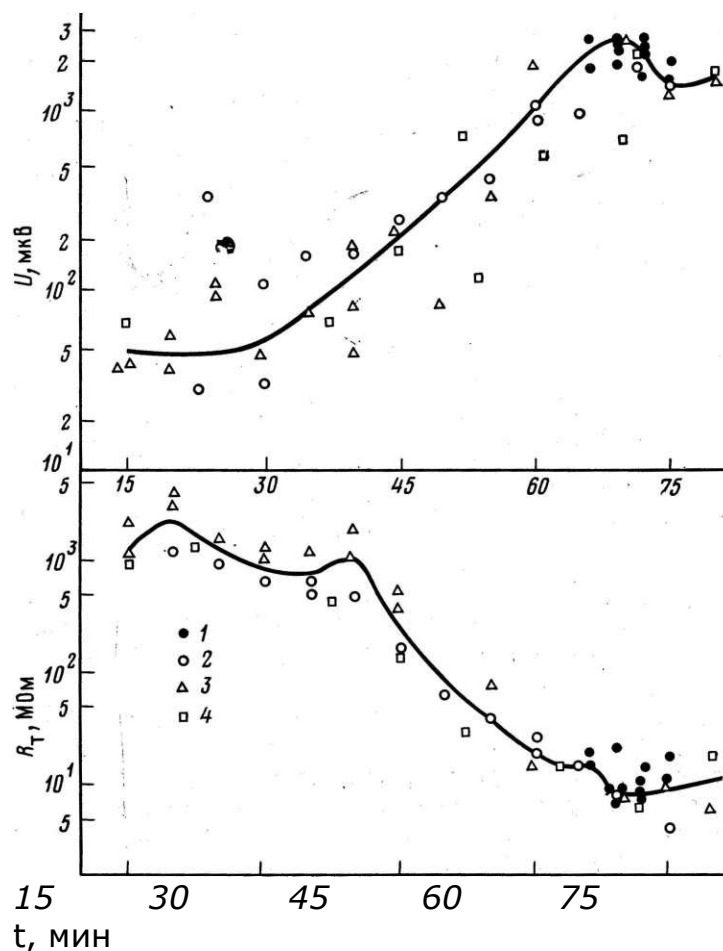


Рис. 3. Зависимость вольтовой чувствительности U и темного сопротивления пленок R_T $Cd_xPb_{1-x}S$ от времени осаждения для образцов: 1 - 191, 193; 2 - 1044-1045; 3-1115, 1117, 1119; 4-1114, 1118

отличающихся габитусом от сульфида кадмия, не наблюдаются. Пленка же PbS полностью состоит из полиэдрических кристалликов; какие-либо другие агрегаты, аморфные включения отсутствуют. Размер по диаметру микрокристаллов (МК) PbS имеет в первом приближении равномерное распределение в интервале 0,2—2,0 мкм. Ось текстуры $\langle 100 \rangle$ пленок по рефлексу (200), так как для галенита рефлекс (100) отсутствует из-за интерференции, перпендикулярна плоскости подложки, следовательно треугольные пирамиды МК PbS растут преимущественно гранью (111) и (110). Как видно из микрофотографий, пленки $Cd_xPb_{1-x}S$, так же как и PbS,

состоят из полиэдрических МК, но однородных по размеру. При толщине $Cd_xPb_{1-x}S$ и PbS 0,3 мкм соотношение амплитуд основных рефлексов отражений близко к данным *ASTM* для галенита (т. е. для неупорядоченного мелкокристаллического порошка). Тем не менее преобладают рефлексы (111) для PbS и (200) для $Cd_xPb_{1-x}S$. В процессе дальнейшего роста пленок как PbS , так и $Cd_xPb_{1-x}S$ наблюдается в основном увеличение амплитуды рефлекса отражения (200), остальные изменяются незначительно.

Основное отличие пленок PbS и $Cd_xPb_{1-x}S$ выражено в том, что при одинаковой текстуре $\langle 100 \rangle$ габитус МК различен. Если пленка PbS состоит из треугольных пирамид, ограниченных плоскостями $\{111\}$, то для $Cd_xPb_{1-x}S$ характерна предельно простая форма МК, образованная равновесными и наиболее важными гранями $\{100\}$ кристаллической структуры типа $NaCl$ — кубическая форма. Следовательно, МК $Cd_xPb_{1-x}S$ растут гранью (100).

Электрофизические измерения проводили на специализированной установке [10]. Особенностью роста пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ является слабое изменение темнового сопротивления и вольтовой чувствительности (рис. 3) в области $t \leq 40$ мин ($h=0,8$ мкм). Это, по-видимому, обусловлено наличием высокоомного слоя аморфного CdS как непосредственно на подложке (зародышевый слой), так и присутствием его между растущими МК $Cd_xPb_{1-x}S$, которые еще не соприкасаются друг с другом. В интервале 40—70 мин наблюдается область «нормального» уменьшения сопротивления и экспоненциального роста вольтовой чувствительности. В точке $t=70$ мин, где рост пленки прекращается, согласно данным измерения толщины и рефлекса отражения (200), наблюдается максимум чувствительности и темновой проводимости пленки. Сравнение хода кривых на рис. 1 и 3 показывает, что фотоэлектрические параметры определяются свойствами МК с содержанием кадмия 5—6 мол.% в текстуре $\langle 100 \rangle$.

По микрофотографиям пленок видно, что в интервале времени 50 — 70 мин происходит интенсивное срастание МК. Это подтверждается результатами исследований пленок ($t=70$ мин) на установке Холла — расчет параметра модуляции барьеров Петритца [11] дает значения $B = 0,01—0,1$, т. е. фотопроводимость обусловлена более чем на 90% увеличением концентрации носителей в МК, а роль межкристаллитных барьеров незначительна.

По предварительным измерениям образцов пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ с чувствительностью >2000 мкВ (рис. 3), подвижность Холла $\mu_x = (1,2—1,4) \cdot 10^{-4}$ м²/(В·с), а концентрация носителей $1/eR_x = (1—2) \cdot 10^{21}$ м⁻³ при ширине запрещенной зоны (оптической) $\Delta E = (0,525 \pm 0,010)$ эВ при 295 К. Пленки имеют р-тип проводимости. Пленки PbS ($h=1,44$ мкм) тг-типа нефоточувствительны. Подвижность $\mu_x = (1—2) \cdot 10^{-5}$ м²/(В·с), а концентрация носителей $n = (0,8—1,4) \cdot 10^{24}$ м⁻³, темновое сопротивление — 25—30 кОм также при 295 К.

Измерение относительной спектральной чувствительности для типичного фотопроводящего образца $Cd_xPb_{1-x}S$ ($t=70$ мин) показало, что область чувствительности (0,35—2,4 мкм по уровню 0,1) резко сдвинута в сторону коротких волн по сравнению с PbS [5, 11, 12]. Максимум находится в области 1,6—1,9 мкм. Побочного максимума в области чувствительности CdS (0,4—0,6 мкм) и типичной для фотопроводника PbS чувствительности в области 2,8—3,2 мкм не обнаружено.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, аморфный CdS сосредоточен в переходном слое пленки системы $CdS — PbS$ ($h=0—0,3$ мкм). Образование переходного слоя обусловлено выходом процесса осаждения на стационарный режим после сливания компонентов реакционной смеси. Визуальные наблюдения реакционного раствора

показали, что осаждение пленки системы CdS — PbS начинается со 100% сульфида кадмия и постепенно переходит в осаждение пленки твердого раствора. К моменту времени осаждения $t > 15$ мин ($h = 0,3$ мкм) почти вся поверхность зародышевого слоя сульфида кадмия перекрыта растущими МК $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x = 0,10-0,12$), которые не имеют предпочтительной ориентации, но обладают фоточувствительностью. Растущая поверхность пленки твердого раствора блокирует рост на ней как аморфного сульфида кадмия, так и сульфида свинца (более точно — его МК). Таким образом, кадмий захватывается только в состав растущих МК $Cd_xPb_{1-x}S$ и процесс роста фазы твердого раствора становится доминирующим при $t \geq 15$ мин. Далее, в интервале времени 15—17 мин ($h = 0,3-1,5$ мкм, стационарная стадия роста) происходит рост только МК $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x = 0,55-0,065$), ориентированных плоскостью (100) параллельно плоскости подложки. Рост МК идет преимущественно за счет граней $\{100\}$. При 40—70 мин происходит их сращивание, что сопровождается резким увеличением проводимости и экспоненциальным ростом вольтовой фоточувствительности.

Стабилизация состава твердого раствора интерпретируется нами как проявление эффекта грани [13], заключающегося в том, что «атомы структурных примесей, входящие замещением в решетку кристалла, входят через равновесную грань в большей концентрации по сравнению с другими, но равномерно».

ВЫВОДЫ

Химическим осаждением водных растворов получены фотопроводящие пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x = 0,06$), подвижность Холла которых выше, а концентрация носителей ($1/eR_x$) ниже, чем для пленок PbS [5, 11, 12], в том числе с собственной проводимостью при 300 К.

Литература

1. *Bethke P. M., Barton P. B.* Sub-solids Relations in the System PbS — CdS.— *J. Amer. Miner.*, 1971, v. 56, p. 2034.
2. *Wu K.* An investigations of $Cd_xPb_{1-x}S$ epitaxial films. Ph. D. Diss.; Univ. of Pennsylvania, USA, 1971.
3. *Stetiu R.* About some Transport Phenomena in $Pb_{1-x}Cd_xS$ solid solutions.—*J. Phys. and Ghem. Solids*, 1976, v. 37, p. 457.
4. *Jensen J. D., Scholar P. B.* Electrical properties of $Pb_{1-x}Cd_xS$ epitaxial films.—*J. Electron. Mater.*, 1978, v. 7, № 2, p. 237.
5. *Мосс Т., Баррел Г.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976.
6. *Угай Я. А., Яценко О. Б., Авербах Е. Н.* Оптические свойства пленок сульфидов Pb и Cd, полученных химическим способом.— В кн.: Твердотельная радиоэлектроника. Воронеж: Изд. Воронежск. ун-та, 1973, с. 77.
7. *Розенберг Г. В.* Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958.
8. *Франк-Каменецкий В. А.* Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Наука, 1975.
9. *Вольдсет Р.* Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат, 1977.
10. *Мухамедьяров Р. Д., Стук В. И., Блинов О. Ю., Жуков В. Н., Китаев Г. А.* Установка для измерения пороговых параметров фотоприемников.— Приборы и техн. эксперимента, 1976, № 6, с. 234.
11. *Боде Д. Е.* Детекторы на основе солей свинца. В кн.: Физика тонких пленок. / Под ред. Хасса Г. и Туна Р. Э. М.: Мир, 1968, с. 299.
12. *Espevik S W u C. a. Вибе R.* Mechanism of Photoconductivity in Chemically deposited head sulfide Layers.— *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, № 9, p. 3513.

13. *Шефтель Н. Н., Кватер Л. Н., Фришберг И. В. и др.* Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977, с. 47.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова
Поступила в редакцию 17.01.1980