

## ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ SnS — PbS

В. Н. Семенов, А. А. Волков, Н. М. Овечкина

*Воронежский государственный университет*

В работе рассматриваются режимы осаждения смешанных пленок SnS — PbS из тиомочевинных координационных соединений. Описан механизм взаимодействия компонентов в тонких слоях. Показано влияние концентрации компонентов на образование твердых растворов с ограниченной растворимостью. Представлены результаты исследования удельной электропроводности и ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации компонентов в твердых растворах.

### ВВЕДЕНИЕ

Интересными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами обладают сульфиды различных металлов, которые имеют особое значение в тонкопленочной технологии полупроводниковых материалов. На их основе уже разработан ряд важных приборов: источники, приемники и преобразователи энергии, фоторезисторы, но они остаются перспективными и для создания элементов, фоточувствительных и люминесцентных материалов.

Для получения материалов с контролируемыми свойствами актуальной проблемой современного материаловедения остается разработка и усовершенствование экономичных и доступных методов осаждения сульфидов металлов. Одним из таких способов является пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке, основанный на термической деструкции комплексных соединений. Простота получения различных полупроводниковых материалов, смешанных слоев на их основе, введения активных примесей и создания тонкослойных композиций (гетероструктуры, сэндвич-структуры) в одном технологическом режиме при одновременном формировании электрических подводящих контактов в едином цикле определяет перспективность практического применения этого способа. Данный метод позволяет реализовать серийный и экономичный производственный процесс осаждения пленок сульфидов различных металлов с уникальными свойствами и дает возможность расширить диапазон применения полезных свойств этих материалов.

Сульфид свинца и сульфид олова используются в качестве регистрирующих сред для целей оптоэлектроники, но диапазоны их работы значительно различаются вследствие неодинаковой ве-

личины запрещенной зоны этих соединений. Использование их твердых растворов дает возможность, сохранив структуру и основные характеристики сульфида, на основе которого образуется твердый раствор, в достаточно широком интервале варьировать некоторые их свойства — такие, например, как ширина запрещенной зоны.

Простота и экономичность технологического решения при получении пленок сульфидов металлов методом пульверизации позволили расширить область применения метода для синтеза твердых растворов сульфидов свинца и олова. В связи с этим целью нашей работы являлся выбор оптимальных условий для получения смешанных слоев в системе PbS — SnS, а также исследование твердофазных взаимодействий в этих слоях и определение концентрационной зависимости оптических и электрических свойств в данной системе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс превращения тиомочевинных координационных соединений, выделяющихся в виде твердой фазы на нагретой подложке, в сульфидах свинца и олова обусловлен термодеструкцией комплексных солей и может считаться топохимическим. Механизм этого процесса, связанный с явлением «памяти материи», обусловлен тем, что при образовании новой твердой фазы атомы или ионы стремятся кристаллически закономерно располагаться по отношению к исходной решетке.

Для осаждения твердых растворов с катионным замещением в распыляемый раствор вводились комплексные соединения олова (II) и свинца (II). О химическом взаимодействии в тонкопленочных системах можно судить по характеру изменения разнообразных физических свойств: параметров кристаллической решетки, электрической проводимости, ширины запрещенной зоны и другими параметрами. В гетерогенной области свойства

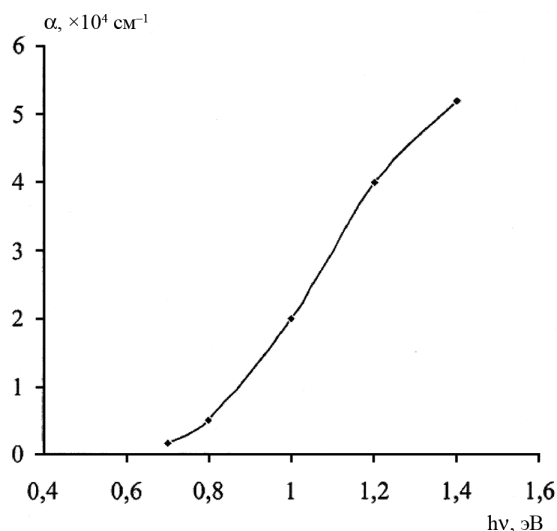


Рис. 1. Спектр поглощения пленки сульфида свинца в области края собственного поглощения

аддитивно зависят от состава, в области твердых растворов (гомогенной системе) они подчиняются законам Курнакова и представляют собой графически плавные кривые. Если же взаимодействующие компоненты образуют химическое соединение, то на диаграммах «состав — свойства» может наблюдаться сингулярная точка (дальтони́д).

Следует отметить, что из всех перечисленных методов исследования однозначную информацию о химических превращениях в изучаемой полупроводниковой системе дает только рентгенофазовый анализ. Другие методы исследования позволяют лишь предполагать взаимодействие компонентов на основании полученных косвенных данных. С другой стороны, совокупность всех физических методов исследования дает возможность детально разобраться в сложном механизме твердофазных превращений, происходящих в изучаемых пленках системы SnS — PbS.

При анализе оптических и фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца было обнаружено, что ширина запрещенной зоны для исследуемых тонких слоев несколько выше литературных данных (рис. 1) По данным оптических спектров пропускания она составляет 0,7 эВ. По результатам исследования фотоэлектрических свойств наблюдаются три максимума фоточувствительности при 1,13 (1100), 0,83 (1500) и 0,65 эВ (1900 нм). Согласно [1] возможные энергетические переходы «зона — зона» включают в себя переход «валентная подзона — вторая свободная подзона», что как раз и отвечает энергии 1,13 эВ. Для энергии фототока 0,83 эВ наблюдается прямой переход «нижняя валентная подзона — зона проводимости». Максимум вблизи 0,65 эВ обусловлен собственным поглощением света (переход электронов «валентная зона — зона проводимости»).

При изучении фотоэлектрических свойств сульфида свинца было обнаружено, что наибольшей фоточувствительностью отличаются пленки, полученные из комплекса  $[\text{Pb}(\text{N}_2\text{H}_2\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ . Эти слои имели кратность фотона, равную 10. Незначительно кратность фотона можно увеличить в результате термического отжига при 400°C на воздухе в течение 10 минут. Увеличение фоточувствительности, по данным [2], происходит из-за совершенствования структуры, объема и поверхности пленки, а по данным [3] — из-за адсорбции кислорода на поверхности слоев.

Необходимо отметить, что пленки сульфида свинца получились полукристаллическими с размером кристаллов более 150 нм. Слои сульфида олова (II) получались рентгеноаморфные с размером зерна менее 100 нм. Рентгенограммы пленок SnS и PbS представлены на рис. 2, 3. При этом для PbS рефлекссы на рентгенограмме точно

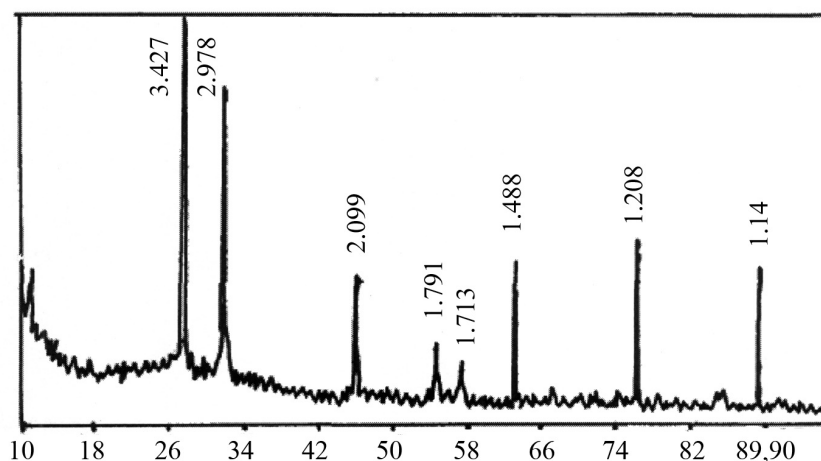


Рис. 2. Рентгенограмма пленки PbS

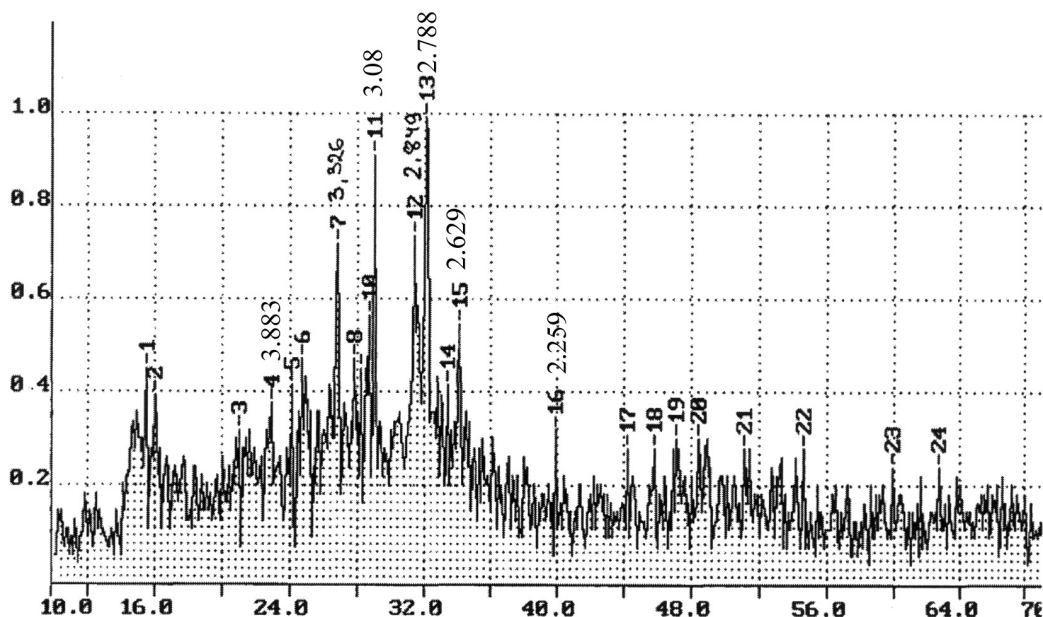


Рис. 3. Рентгенограмма пленки SnS

отвечают фазе сульфида свинца, а в тонких слоях SnS помимо фазы моносulfида олова присутствуют в незначительных количествах Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> (табл. 1).

Рассматривая рентгенограммы со стороны сульфида свинца (рис. 4), можно отметить, что при добавлении к сульфиду свинца сульфида олова (II) смещения практически не происходит или оно находится в пределах ошибки. Для более точного определения твердофазной растворимости мы использовали экстраполяционный метод Брэдли-Джея, по которому находили параметр решетки сульфида свинца. Мы использовали профили 4-х рефлексов. Рефлекс сканировался по точкам с последующим определением центра тяжести (точное определение угла θ). После этого определялся параметр решетки по формуле:

$$A = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

где *a* — параметр решетки; *d* — межплоскостное расстояние; *h*, *k*, *l* — индексы Миллера.

Параметр решетки PbS определяли линейной экстраполяцией значения *a*, полученного для каждого рефлекса до угла θ = 90 °С (рис. 5). Параметр решетки «чистого» PbS составил 5,933 Å (литературные данные для сульфида свинца составляют 5,936 Å). Параметр решетки PbS изменялся до состава Pb<sub>09</sub>Sn<sub>01</sub>S и не изменялся при более высокой концентрации олова. Параметр решетки PbS с 10%-ной концентрацией олова составляет 5,929 Å.

При добавлении к сульфиду олова (II) PbS происходит смещение рефлексов до состава Pb<sub>02</sub>Sn<sub>08</sub>S

Таблица 1

Фазовый состав пленок моносulfида олова (T = 400 °C)

Пленка		Фаза (литературные данные)
Межпл. асст., Å	Интенсивность, %	
5,54	37,5	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (5,5)
4,23	25	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (4,2)
3,88	37,5	SnS (3,86)
3,33	75	SnS (3,33)
3,21	50	SnS (3,24)
3,11	50	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (3,1)
3,08	87,5	SnS (2,93)
2,85	75	SnS (2,83)
2,79	100	SnS (2,79)
2,63	50	SnO <sub>2</sub> (2,64)
2,26	25	SnS (2,3)
2,05	25	SnS (2,02)
1,98	25	SnS (1,99)
1,88	25	SnS (1,87)
1,79	25	SnS (1,78)
1,68	25	SnS (1,69)
1,54	25	SnS (1,56)
1,48	25	SnO <sub>2</sub> (1,49)

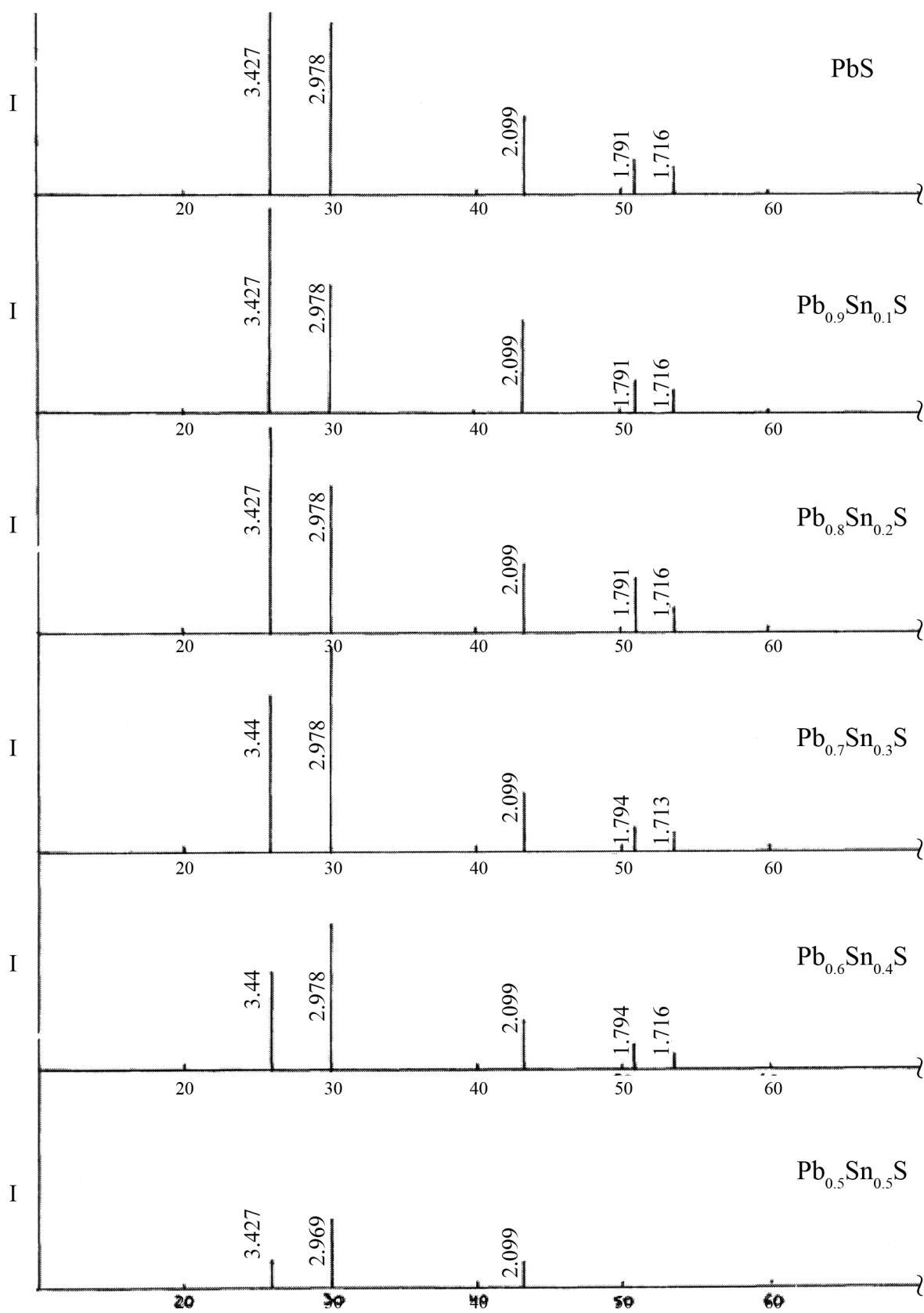


Рис. 4. Штрих-диаграмма пленок  $Pb_xSn_{1-x}S$  со стороны сульфида свинца

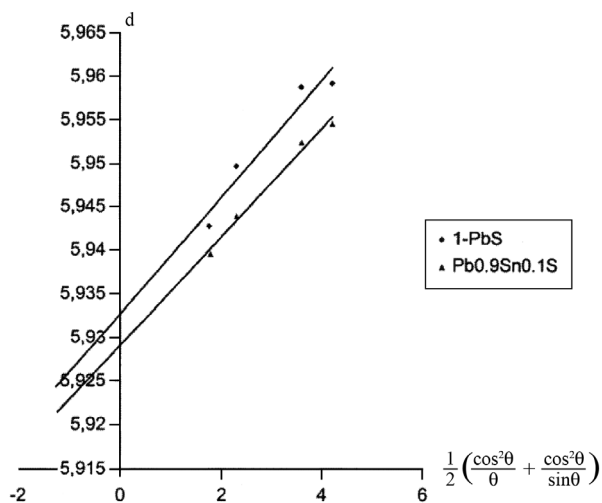


Рис. 5. Экстраполяционные графики для определения параметра решетки PbS

(рис. 6). Дальнейшее увеличение концентрации олова в тонких слоях не приводит к смещению рефлексов. Данный факт указывает на растворимость сульфида свинца в сульфиде олова около 20%.

На образование твердых растворов также указывают оптические свойства смешанных пленок SnS — PbS (рис. 7). Ширина запрещенной зоны, характерная для SnS (1,2 эВ), плавно уменьшается. Причем, как видно из рисунка, после отжига пленок происходит более плавное смещение ширины запрещенной зоны в сторону более низких энергий. Изменение ширины запрещенной зоны указывает на большую растворимость сульфида свинца в сульфиде олова, но более точную информацию все-таки дает рентгенофазовый анализ. Ширина запрещенной зоны в меньшей степени связана с дефектностью структуры и в основном определяется зонной структурой и характером химической связи.

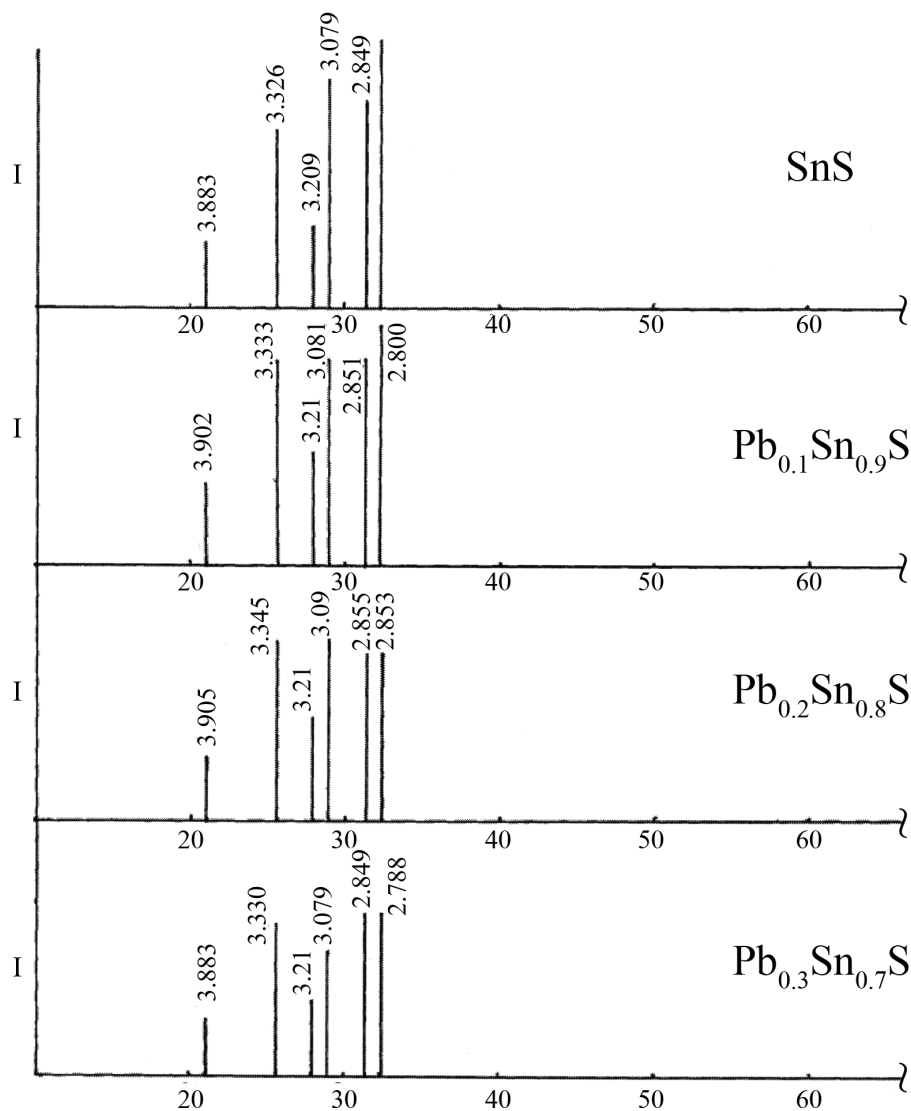


Рис. 6. Штрих-диаграмма пленок  $Pb_xSn_{1-x}S$  со стороны сульфида олова

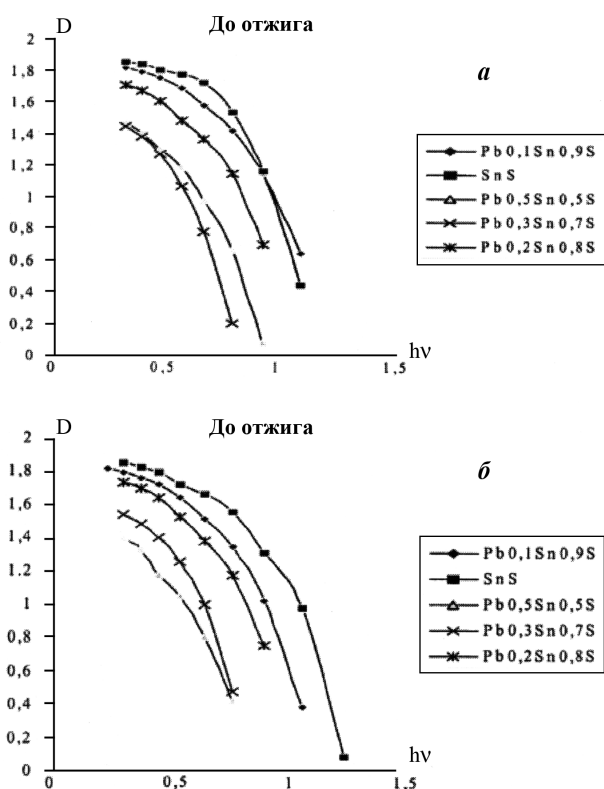


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения пленок  $Pb_xSn_{1-x}S$  от состава (*a* — до отжига, *b* — после отжига)

Следует отметить, что для состава  $Pb_{0.4}Sn_{0.6}S$  кристаллическая фаза отсутствует. Возможно, это связано с образованием химического соединения  $PbSnS_2$ , которое в этих условиях не кристаллизуется.

На рис.8 приведена зависимость удельной электропроводности от состава пленок SnS — PbS. Наличие двух минимумов на этой концентрационной зависимости указывает на увеличение рассеяния носителей тока и снижение их подвижности, что обусловлено деформацией решетки растворителя в результате образования твердого раствора.

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны режимы осаждения из тиомочевинных координационных соединений смешанных пленок системы SnS — PbS. Изучение твердофазного взаимодействия с помощью рентгено-

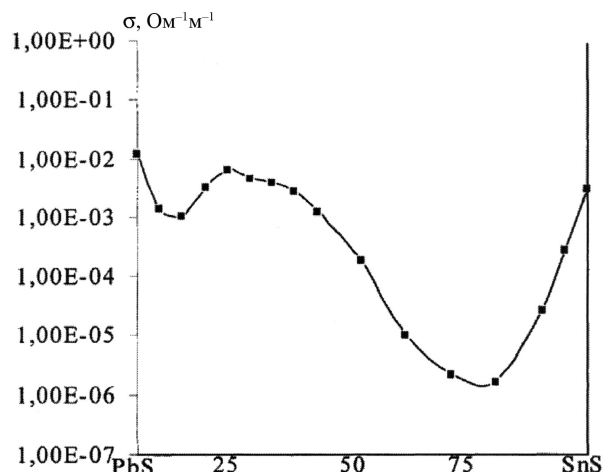


Рис. 8. Концентрационная зависимость удельной электропроводности в пленках системы PbS — SnS

фазового анализа позволило установить, что для данных слоев фиксируется ограниченная растворимость: 10 мол.% со стороны PbS и 20 мол.% со стороны SnS.

2. Определен параметр кристаллической структуры сульфида свинца, равный 5,933 Å. Оптические и фотоэлектрические исследования позволили рассчитать ширину запрещенной зоны PbS. Эти значения несколько выше литературных данных для массивных образцов.

3. На основании данных исследования удельной электропроводности и ширины запрещенной зоны построены концентрационные зависимости этих параметров для пленок системы SnS — PbS, подтверждающие образование твердых растворов с катионным замещением.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. — М. : Наука, 1972. — С. 151.
2. Зубкова Т.И., Ильин В.И. О фотопроводности сульфида свинца. Физика и техника полупроводников / Т.И. Зубкова, В.И. Ильин. — 1973. — Т.7, №8. — С. 1653—1654.
3. Поверхностные свойства твердых тел // Под ред. М.М. Грина : Мир, 1972. — С. 432.