

УДК 539.216.22:546.817'221

УПРАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СЕРНИСТОГО СВИНЦА

В. Г. Буткевич, Е. Р. Глобус, Л. Н. Залевская

Государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение «Орион»»,
Москва, Россия

На основе представлений о формировании фоточувствительных пленок сернистого свинца при осаждении из раствора рассмотрены возможности целенаправленного изменения характеристик пленок. Показано, что, изменяя условия процесса осаждения, можно модифицировать параметры пленок (спектральный фотоответ, постоянную времени, темновое сопротивление) при сохранении высокого уровня обнаружительной способности.

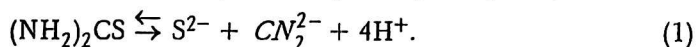
Метод изготовления фоточувствительных пленок сернистого свинца осаждением из смеси растворов уксусно-кислого свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и тиомочевины

$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в щелочной среде используется начиная с 30-х гг. [1, 2]. С тех пор было предложено несколько десятков технологических процессов, целью которых было получение пленок, пригодных для создания фоторезисторов с максимально высоким уровнем удельной обнаружительной способности D^* при различных рабочих температурах. Анализ значений D^* фоторезисторов, изготовленных с применением химического метода, показывает, что к настоящему времени как в России, так и за рубежом достигнут одинаковый уровень, близкий к предельно достижимому. Он соответствует значения $D^*_{\lambda_{\text{max}}} > 0 \cdot 10^{11}$ и $> 4,0 \cdot 10^{11} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ при температурах 293 и 196 К, соответственно.

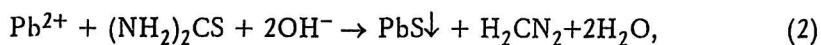
В последние годы основным направлением дальнейшей отработки технологии химического осаждения пленок PbS в ГУП «НПО «Орион» стало создание таких технологических приемов, которые позволили бы целенаправленно изменить важные с практической точки зрения параметры пленок, такие как темновое сопротивление, постоянная времени фотопроводимости, вольтовая чувствительность, длинноволновая граница спектральной характеристики, разумеется, при наибольшем достижимом уровне D^* . Решение этой задачи дает возможность в большей степени приспособить выпускаемые фотоприемники к конкретным потребностям оптико-электронной аппаратуры.

Осаждение пленок сернистого свинца из растворов — это сложный химический и кристаллохимический процесс. Разработка методов управления могла быть реализована только на основе определенного уровня понимания процесса, достигнутого как в результате проведения ряда теоретических работ, так и в практической работе по созданию технологии осаждения фоточувствительных пленок.

Последовательная теория образования химически осажденных пленок сульфида свинца (как частный пример осаждения халькогенидов тяжелых металлов тиомочевинной) была создана в начале 70-х гг. профессором Г. А. Китаевым в Уральском политехническом институте [3]. В основе этой теории лежит представление об обратимом гидролизе тиомочевины в щелочном растворе по реакции:



Равновесие этой реакции сильно смещено влево, и активное протекание ее становится возможным только по мере связывания ионов S^{2-} в труднорастворимый сульфид. Образование PbS, которое может быть описано реакцией



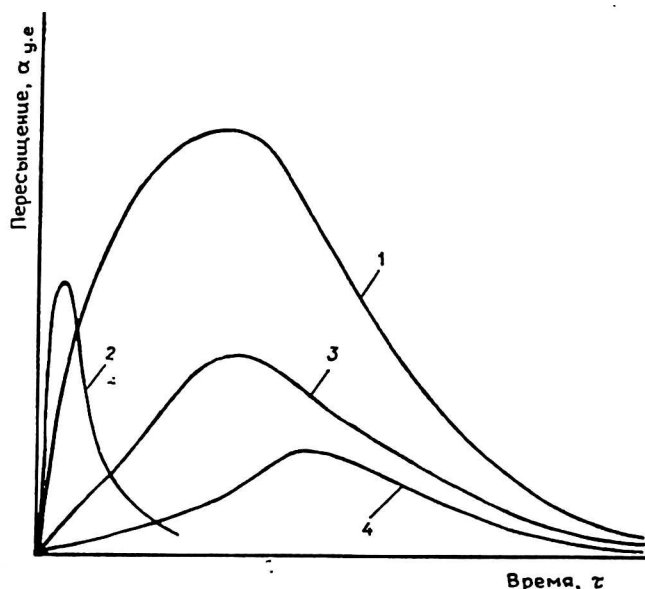
начинается поэтому не сразу после смешения растворов, а лишь постепенно, после некоторого индукционного периода. Теория позволяет рассчитать и оценить пересыщение системы по PbS по соотношению

$$\alpha = \text{ПИ}_{\text{PbS}} / \text{ПР}_{\text{PbS}},$$

где $\text{ПИ}_{\text{PbS}} = [\text{PbS}^{2+}][\text{S}^{2-}]$, а ПР_{PbS} — произведение растворимости PbS, константа, равная $6,0 \cdot 10^{-26}$ при 293 К. Может быть рассчитано также изменение пересыщения по мере протекания реакции.

Сульфид свинца является не единственным твердофазным продуктом процесса. Если pH раствора не превышает 12,5, в осадок выпадает аморфная гидроокись свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$. При более высоких значениях pH гидроокись растворяется за счет образования плюмбитного комплекса типа $\text{Pb}(\text{OH})^{2-n}$. Кроме того, по мере обеднения реакционной смеси ионами серы увеличивается вероятность

протекания реакций с образованием мелкокристаллических осадков цианмида свинца $PbCN_2$ и основного ацетата свинца $2PbO \cdot Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Пересыщение системы по каждому из этих соединений также поддается расчету. Схематично кривые изменения пересыщения по всем твердофазным продуктам показаны на рисунке.



Схематический ход изменения пересыщения по продуктам реакции в течение процесса осаждения:

- 1 — пересыщение по PbS ; 2 — пересыщение по $Pb(OH)_2$;
3 — пересыщение по $2PbO \cdot Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$;
4 — пересыщение по $PbCN_2$

Не углубляясь далее в детали образования сульфида свинца, отметим общие особенности процесса формирования пленки на поверхности подложки.

1. Сплошная пленка PbS образуется на поверхности подложки только в тех случаях, когда в начальный период после смешения растворов реагентов выпадает осадок гидроокиси свинца. Г. А. Китаев и др. [4] показали, что все опубликованные данные о составах ванн для получения пленок PbS объединяются тем, что они лежат в т. н. "гидроокисной" области концентраций, вблизи границы растворимости $Pb(OH)_2$. Отсюда был сделан вывод, что первоначальное образование зародышевых частиц $Pb(OH)_2$ на поверхности подложки необходимо для адгезии формирующейся пленки к подложке. При этом интенсивность образования $Pb(OH)_2$ определяет поверхностную плотность центров кристаллизации, а впоследствии и средний размер кристаллитов PbS , составляющих пленку. Особым случаем является процесс осаждения эпитаксиальных пленок PbS . Они образуются в условиях, когда PbS является единственным продуктом, образующимся в твердой фазе (pH смеси $> 14,0$). Пленки осаждаются только на подложках из монокристаллов, близких по параметрам решетки к PbS (Ge , ZnS , $GaAs$), и имеют совершенную структуру (монокристаллическую или текстуру) [5, 6].

2. В составе растущей пленки могут входить все соединения свинца, образующиеся в твердой фазе. Гидроокисные центры кристаллизации, возникающие в начальный период процесса, в дальнейшем сульфидируются с поверхности, после чего растут кристаллиты, состоящие из сульфида. На более поздней стадии становится возможным осаждение основной соли свинца $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, о чем говорит белесый оттенок пленок, извлекаемых из смеси растворов. Осаждение части основной соли искажает структуру кристаллитов, делает ее более неупорядоченной. Внедрение кислородосодержащей примеси (КСП) основной соли свинца в состав пленки PbS , вероятно, играет важнейшую роль в приобретении химически осажденной пленкой фотопроводящих свойств, так же, как это имеет место в пленках, испаренных в вакууме, где образующая после высокотемпературной активации примесь основного сульфата свинца $n\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (ланаркит) обеспечивает увеличение времени жизни основных носителей [7]. Если КСП не образуется в твердой фазе, то готовая пленка состоит из крупных кристаллитов с хорошо сформированными гранями.

3. Поверхностную плотность центров кристаллизации можно регулировать путем использования подложек с шероховатой поверхностью. В этом случае возможно получение сплошных пленок и при меньшей интенсивности образования $\text{Pb}(\text{OH})_2$. При этом размер растущих кристаллитов будет увеличиваться при более крупнозернистой матировке. Следует отметить, что если процесс осаждения ведется в плюмбитной области концентрации, пленка PbS не образуется и на шероховатых подложках.

4. Получение многослойных пленок позволяет увеличить их общую толщину при сохранении мелкокристаллической структуры и увеличить содержание КСП в объеме пленки.

5. Использование в качестве добавок к осадительной ванне сильных восстановителей (гидразин-гидрат, сульфокислоты) или использование гидразин-гидрата для создания щелочной среды позволяет обеспечить более высокую степень компенсации примесных уровней в объеме кристаллов PbS . С точки зрения современных представлений о механизме фотопроводимости в поликристаллических пленках это является обязательным условием для получения высокой фоточувствительности [8, 9]. Таким образом, варьируя условия проведения процесса осаждения — состав ванны и, следовательно, пересыщения по PbS и другим твердофазным продуктам, характер обработки подложки и, следовательно, поверхностную плотность центров кристаллизации, продолжительность и число осадений на одну подложку, количество и силу добавляемого восстановителя и тем самым степень компенсации материала, составляющего внутренний объем кристаллов — можно выработать методы управления составом, структурой и фотоэлектрическими характеристиками пленок.

Рассмотрим некоторые возможности управления конкретными характеристиками пленок. Заметим, что изменять любую характеристику, не меняя остальных, невозможно. Однако в большинстве случаев, обоснованно выбирая условия проведения процесса, можно свести неблагоприятные изменения к минимуму.

Управление спектральной характеристикой

Для достижения высоких значений чувствительности в широком спектральном диапазоне необходимо обеспечить максимальное поглощение излучения. Поскольку поглощающей средой в диапазоне $\lambda = 2-3$ мкм является сульфид свинца, максимальное фотоактивное поглощение при этих длинах волн обеспе-

чивается при толщине пленки не менее 1,5 мкм и при минимальном содержании КСП. В наилучшей степени этим условиям удовлетворяют эпитаксиальные пленки, о которых говорилось выше. Они однако не обладают фоточувствительностью при 293 К. Очевидно требования расширения спектральной характеристики в сторону больших длин волн и сохранения высокого уровня обнаружительной способности $D^*_{\lambda_{\max}}$ являются в некоторой степени противоречащим. Частично это противоречие удастся разрешить путем осаждения многослойных пленок.

Управление постоянной времени фотопроводимости

Уменьшение инерционности фоторезисторов требуется во многих областях их практического применения. Впервые эта задача решалась 20 лет назад при разработке фоторезистора ФР-183, предназначенного для работы в аппаратуре с импульсной системой модуляции излучения. Были использованы подложки с крупнозернистой матировкой поверхности и созданы условия малых начальных пересыщений по гидроокиси свинца, что обеспечило формирование крупнокристаллических пленок с малым содержанием КСП. Чтобы избежать резкого снижения вольтовой чувствительности S_U и $D^*_{\lambda_{\max}}$, был использован более сильный восстановительный агент, чем сульфит натрия. Это позволило избежать резкого падения $S_U \approx \tau/\rho$ благодаря снижению концентрации основных носителей ρ . Выбор режима для получения увеличенных значений должен, напротив, основываться на использовании подложек с относительно мелкой матировкой, и на максимальном увеличении содержания КСП в пленке, в частности, за счет использования многослойных структур. Такая проработка ведется в настоящее время с целью создания матричных фотопроводящих структур.

Управление величиной темнового сопротивления R_T

Увеличение содержания КСП в пленках и связанное с этим изменение структуры противоположно действуют на концентрацию и подвижность основных носителей. Первая из этих величин растет, вторая падает. Поэтому наиболее эффективным средством для увеличения R_T за счет снижения ρ является использование восстановительного агента.

С увеличением R_T обычно коррелирует рост вольтовой чувствительности пленок. Время жизни носителей увеличивается за счет увеличения содержания КСП (мелкозернистая пленка, предпочтительно многослойная), концентрация носителей снижается за счет использования сильного восстановителя. В этих условиях однако затрудняется достижение правой спектральной характеристики.

В заключение отметим, что реальные возможности управления характеристиками пленок PbS при использовании сильнощелочной ванны с добавкой сульфокислот в настоящее время позволяют изменять средние значения их параметров в следующих пределах ($T = 293$ К):

Темновое сопротивление, R_T кОм	100—200
Постоянная времени фотопроводимости, τ , с $\cdot 10^{-6}$	50—400
Длинноволновая граница спектральной характеристики, мкм	2,7—3,1

Во всех случаях обнаружительная способность этих пленок лежит в пределах $D^*_{\max} = (3,0 \pm 10) \cdot 10^{10}$ см \cdot Вт $^{-1}$ \cdot Гц $^{-1/2}$. Рассмотренные закономерности используются и при изготовлении пленок, оптимизированных для работы при неглубоком охлаждении.

Литература

1. Вгисманн W. G. // Kolloid Z. 1993. V. 65. № 1. P. 531.
2. Lovell D. J. // Am. J. Phys. 1969. V. 37. № 5. P. 467.
3. Китаев Г. А., Большикова Т. П., Фофанов Г. М., Ятлова Л. Е., Горюхина Н. М. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевой из водных растворов // Сб. Кинетика и механизм образования твердой фазы / УПИ, Свердловск, 1968. С. 113.
4. Китаев Г. А., Фофанов Г. М., Бундин А. Б. // ВОТ. 1967. Т. 3. № 3. С. 473.
5. Davis J., Norg M. K. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 4. P. 1670.
6. Глобус Е. Р., Глобус Т. Р., Дубровская Г. М., Федоров С. Н. // ВОТ. Сер. XI. 1970. Вып. 10.
7. Верцер В. М., Кельнер А. И., Соловьев А. М. // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 4. С. 497.
8. Espevic S., Wu C., Vube R. H. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 9. P. 3513.
9. Неустроев Л. Н., Он аркулов К. Э., Осипов В. В. // Микроэлектроника. 1971. Т. 15. № 3. С. 244.

**CHANGE OF THE LEAD SULPHID FILMS CHARACTERISTICS
BY VARIATIONS OF THE CONDITIONS OF CHEMICALLY DEPOSITION
FROM A SOLUTION**

V. G. Butkevitch, E. R. Globus, I. N. Zalevskai

The State Unitary Enterprise «RD&P Centre "Orion"», Moscow, Russia

On the basis of representations about formation of photosensitive lead sulphid films at deposition from a solution opportunities of teleological change if the films characteristics are considered. Changing the condition of the deposition process it is possible to modify parameters of the films (the spectral photoanswer, constant time, dark resistance) with preservation of high level of detectivity.