

化学浴沉积法制备硫化铅薄膜的研究

郑昕, 陈金菊, 邓宏*

电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 (610054)

E-mail: beiran99@126.com

摘要: 通过化学浴沉积法在普通玻璃基片上制备硫化铅多晶光敏薄膜, 采用 X 射线衍射法 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析薄膜微结构及表面形貌, 研究了将基片浸入反应液的时机, 反应液中硫脲的浓度对于沉积的硫化铅薄膜微结构的影响以及硫脲浓度对于硫化铅薄膜光敏特性的影响。结果表明, 反应液配置好后, 应将基片立即浸入反应液中; 硫脲浓度越大, 在玻璃基片上沉积所得硫化铅薄膜颗粒越小, (200) 择优取向越明显, 经红外光照之后硫化铅薄膜的电阻变化率越大。

关键词: 化学浴沉积法; 硫化铅薄膜; 光敏特性; 硫脲浓度

中图分类号: TB

1. 引言

硫化铅是一种重要的窄禁带半导体材料, 在室温时, 其能带间隙约为 0.4eV, 波尔激子半径则为相对较大的 18nm^[1]。这些性质使硫化铅非常适合应用于红外探测^[2]; 同时, 硫化铅也在如光敏电阻、二极管激光器、湿度及温度传感器^[3, 4]等等领域有广泛地应用。硫化铅的各种性能与其生长环境以及基片的种类紧密相关, 因此, 很多研究小组在硫化铅的不同生长工艺上面都做了大量的研究, 包括电化学沉积法^[5], 微波加热法^[6, 7], 以及化学浴沉积法 (CBD) ^[1, 8, 9]等。CBD 法因其工艺简单, 易操控, 不需要复杂设备, 可生长大面积高质量硫化铅薄膜而在近期受到广泛关注。

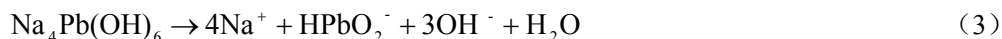
由化学浴沉积法制备的硫化铅薄膜的微结构、表面形貌及光敏性能与生长环境有非常大的关系。本文研究了将基片浸入反应液的时机对于成膜的影响, 反应液中硫脲的浓度对于沉积的硫化铅薄膜的表面形貌和微结构的影响, 测试了薄膜的红外光敏特性, 优化了工艺参数。

2. 试验方法

2.1 制备硫化铅薄膜

通过化学浴沉积法, 在普通玻璃基片上生长硫化铅薄膜。先将 NaOH 溶液 (浓度 0.55M) 与 Pb(NO₃)₂ (浓度 0.165M) 溶液混合并搅拌使其充分反应, 再将混合液加入 SC(NH₂)₂ (浓度 0.1~0.175M) 溶液中, 添加高纯度去离子水使溶液总体积约为 100ml, 得到反应液。将反应液至于恒温水浴中, 保持反应温度为 30℃, 将清洗后的玻璃基片垂直插入反应液中沉积硫化铅薄膜。反应原理如下^[10]:





经过 60 分钟后将载玻片取出，经高纯度去离子水清洗，80℃烘干，500℃高温敏化后即得到深色硫化铅光敏薄膜。

2.2 分析与测试

采用 SEM 观察硫化铅薄膜的表面形貌。实验所用仪器为日本电子 Joel 制造的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜。

采用 XRD 分析硫化铅薄膜的微结构。实验所用仪器为英国 Bede 公司生产的 D1 型四圆 X 射线衍射仪，采用 Cu 靶的 $\text{K}\alpha 1$ 辐射 (波长为 0.1540597nm)，电压电流为 40kV/30mA，X 光的出射狭缝为 2mm，2 θ 接收狭缝为 1mm，探测器狭缝为 1mm。

在高温敏化后的硫化铅薄膜上蒸镀金电极，使用 HW (220V, 250W) 汞灯作为红外光源，距样品 30cm，测得红外光照射前后硫化铅薄膜的电阻及电阻变化率。

3. 结果与讨论

3.1 基片浸入时机对于硫化铅薄膜生长的影响

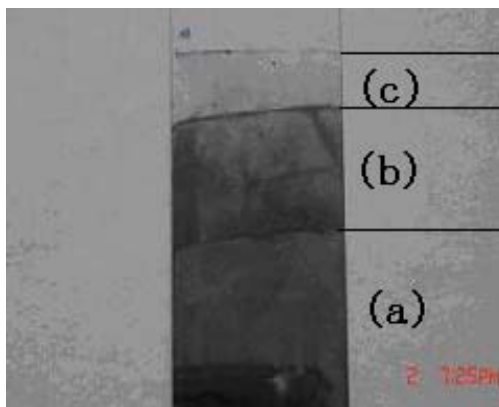


图 1 不同基片浸入时机下生长的硫化铅薄膜

配置好反应液之后，在不同时机将玻璃基片浸入反应液的硫化铅成膜结果如图 1 所示，沉积 60 分钟之后得到的薄膜；其中 a 区域为配置好反应液 0 分钟时浸入的部分，b 区域为 3 分钟后浸入的部分，c 区域为 6 分钟后进入的部分。

从图中可以明显看出，配置好反应液 6 分钟后浸入的部分基本未成膜，3 分钟后浸入的部分成膜较为稀薄，0 分钟浸入的部分成膜则非常致密均匀。由台阶仪所测厚度的差值：

$h_{(a)} - h_{(b)} = 0.17\mu\text{m}$, $h_{(b)} - h_{(c)} = 0.06\mu\text{m}$ ；在配置好反应液后越早将基片浸入其中，沉积所

得硫化铅薄膜的厚度越大。由此可知，应在配置好反应液之后立即将基片浸入其中。

3.2 硫脲浓度对硫化铅薄膜的表面形貌及微结构的影响

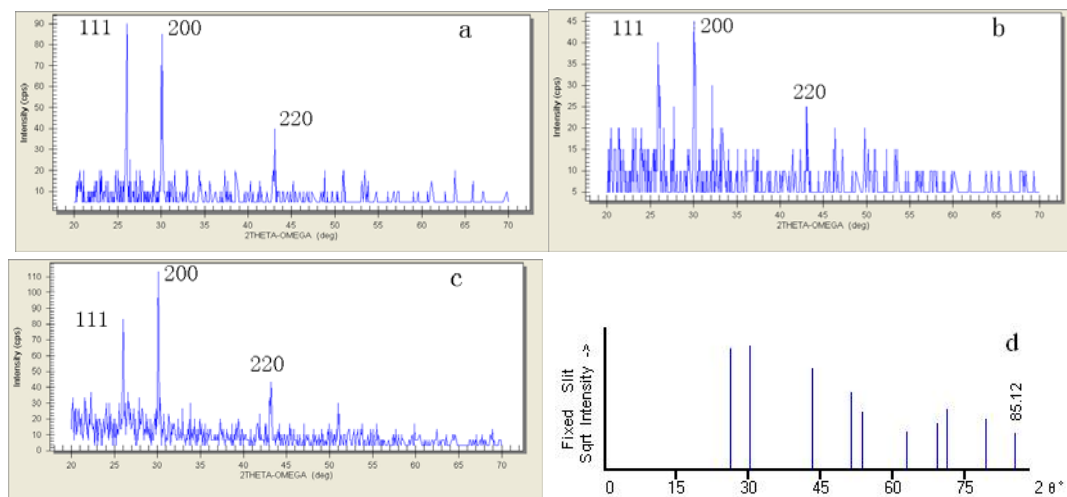


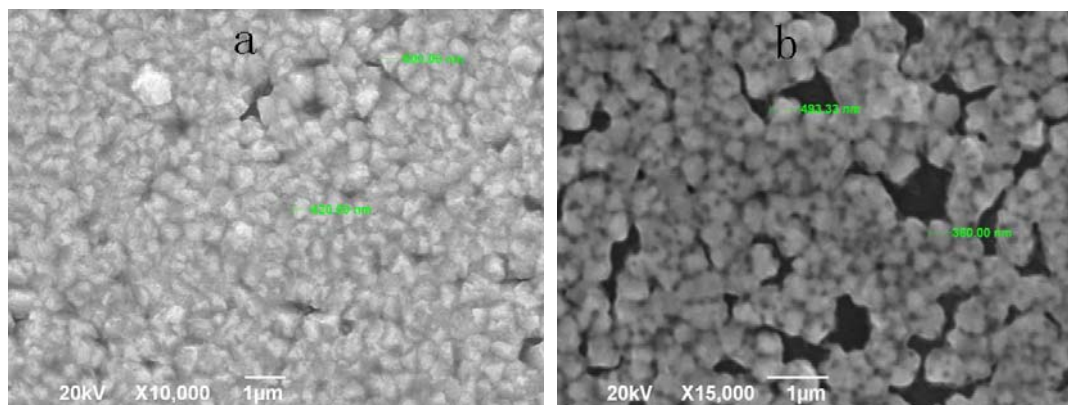
图 2 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度下生长的 PbS 薄膜的 XRD 图及 PbS 标准图谱

图 2 为不同硫脲浓度所得硫化铅薄膜的 XRD 图及 PbS 标准图谱，其中 a、b、c 中的样品分别是硫脲浓度为 0.1M、0.135M、0.175M 时生长的硫化铅薄膜，d 为 PbS 标准图谱。由图 2 可以看出，实验所得硫化铅薄膜为立方晶型。

表 1 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度下生长的 PbS 薄膜 I_{111}/I_{200} 值

$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度 (M)	0.100	0.135	0.175
I_{111}/I_{200}	1.059	0.889	0.736

表 1 是不同硫脲浓度生长的硫化铅薄膜颗粒的 I_{111}/I_{200} 值,由其中可以看出，硫脲浓度在 0.1M 至 0.175M 之间时，硫脲浓度越高， I_{111}/I_{200} 值越小，即反应所得硫化铅（200）择优取向越明显。



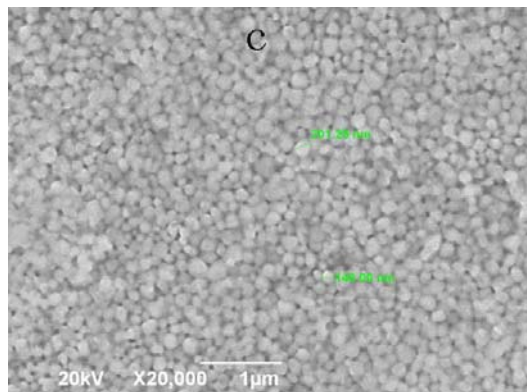
图3 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度下生长的硫化铅薄膜的 SEM 图像

图3为SEM观察下不同硫脲浓度所得硫化铅薄膜颗粒,其中a、b、c中的样品分别是硫脲浓度为0.1M、0.135M、0.175M时生长的硫化铅薄膜。

表2 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度下生长的 PbS 薄膜的颗粒大小

$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度 (M)	0.100	0.135	0.175
硫化铅颗粒平均大小 (nm)	460	420	170

表2是不同硫脲浓度生长的硫化铅薄膜颗粒的平均大小,由其可以看出,硫脲浓度在0.1M至0.175M之间时,硫脲浓度越高,反应所得硫化铅薄膜颗粒尺寸越小。不同的硫脲浓度,在反应中提供的 S^{2-} 浓度不同,影响了晶粒的成核及生长的相对速率,从而改变了晶粒的大小。

3.3 硫脲浓度对硫化铅薄膜的光敏性能的影响

表3 不同 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度下生长的 PbS 薄膜在红外光照前后的电阻

$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度 (M)	光照前电阻 ($\text{M}\Omega$)	光照后电阻 ($\text{M}\Omega$)	变化率 (%)
0.1	1.3	1.2	7.7
0.135	1.1	0.8	27
0.175	0.37	0.208	43.8

表3为不同硫脲浓度所得硫化铅薄膜的光响应变化。由其中可以看出,在不改变其他参数时,硫脲浓度越高,硫化铅薄膜在红外光照射前后的电阻变化率越大。

由表1、表2、表3可以看出,硫脲浓度在0.1M至0.175M之间时,硫脲浓度越高,反应所得硫化铅薄膜(200)择优取向越明显,颗粒尺寸越小,在红外光照前后的电阻变化率越大。

4. 结论

在硫化铅薄膜沉积过程中,基片浸入反应液的时机、反应液中硫脲的浓度对于硫化铅薄膜的生长、微结构及表面形貌会产生影响,从而影响到硫化铅薄膜的光敏性能。实验结

果表明：在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 浓度为 0.165M，NaOH 浓度为 0.55M，沉积温度为 30°C ，沉积时间为 60 分钟时，为得到光敏性能相对较好的硫化铅薄膜， $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 浓度应为 0.175M，并在反应液配置好之后立刻将基片浸入其中沉积薄膜。由此在玻璃基片上制备的硫化铅光敏薄膜在 500°C 高温敏化之后，其电阻在红外光照射时的变化率可达到 43.8%。

参考文献

- [1] Joshi Rakesh K, Alope Kanjilal, Sehgal H K. Solution grown PbS nanoparticle films[J]. Applied Surface Science, 2004, 221: 43-47.
- [2] Gadenne P, Yagil Y, Deutscher G. [J]. Phys Appl, 1989, 66:3019.
- [3] Nair P K, Garcia V M, Hernandez A B, et al. [J]. Phys Appl, 1991, 24: 1466-1472.
- [4] Ileana Pop, Cristina Nascu, Violeta Ionescu, et al. [J]. Thin Solid Films, 1997, 307: 240-244.
- [5] Maheshwar Sharon, Ramaiah K S, Mukul Kumar, et al. [J]. Chem Electroanal, 1997, 436: 49-52.
- [6] Ni Yonghong, Wang Fei, Liu Hongjiang, et al. [J]. Growth Cryst, 2004, 262: 399-402.
- [7] Zhao Yu, Liao Xue-Hong, Hong Jian-Min, Zhu Jun-Jie. [J]. Mater Chem Phys, 2004, 87: 149-153.
- [8] Pentia E, Pintilie L, Tivarus C, et al. [J]. Mater Sci Eng, 2001, B 80: 23-26.
- [9] Valenzuela-Jauregui J J, Ramirez-Bon R, Mendoza-Galvan A, et al. [J]. Thin Solid Films, 2003, 441: 104-110.
- [10] Seghaier S, Kamoun N, Brini R, et al. [J]. Mater Chem Phys, 2006, 97: 71-80.

PbS thin films deposited by chemical bath deposition

Xin Zheng, Jinju Chen, Hong Deng^{*}

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, SiChuan, 610054, China)

Abstract

In the current paper lead sulphide (PbS) thin films have been deposited on glass slide substrates via chemical bath deposition method. The PbS thin films were obtained with different thiourea concentration and time to dip into the solution. The structures were determined by X-ray diffraction; the surface morphology and particle sizes were determined by scanning electron microscope measurements. Experiments showed that the substrate should be dipped into the solution as soon as the solution is prepared; and when the concentration of thiourea gets bigger, the crystallite sizes of PbS thin films gets smaller, the preferential orientation (200) is more obvious, and the variety rate of the resistance gets bigger.

Keywords: chemical bath deposition, PbS thin films, photosensitive properties, thiourea concentration