

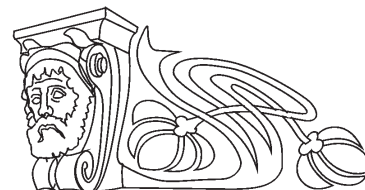


УДК 620.22:620.3

## СУБЛИМИРОВАННЫЕ ФОТОПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ ТИПА CdS: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОСТЬ

А. Г. Роках

Саратовский государственный университет  
E-mail: rokakhag@mail.ru



Приводится краткая история исследований в Саратовском университете и в СССР физических свойств сублимированных фотопроводящих пленок типа CdS, сыгравших заметную роль в развитии исследований фотоэлектрических явлений, для которых сульфид кадмия служил модельным веществом. Добавление к сульфиду кадмия сульфида свинца позволило увеличить быстродействие пленок и стойкость к деградации. На сублимированных пленках типа CdS обнаружены и исследованы поверхностный фотоемкостный эффект, фотоиндуктивный эффект, вторично-ионный фотоэффект и дана теоретическая модель аномального экранирования электрического поля (увеличение глубины проникновения электрического поля с ростом легирования).

**Ключевые слова:** фотопроводящие пленки, сульфид кадмия, сульфид кадмия-свинца, ограниченный твердый раствор, фотоемкостный эффект, вторично-ионный фотоэффект, аномальное экранирование, широкозонная и узкозонная фазы, стойкость к деградации, плазменный резонанс.

### Sublimated Photoconductive Films of CdS Type: History and Modernity

A. G. Rokakh

Brief history is given of the physical properties study at Saratov University and in the USSR of sublimated photoconducting films of CdS type that plays a prominent role in photoelectric researches, for which the cadmium sulfide served as a model substance. An addition of lead sulfide to cadmium sulfide has increased the speed of photoresponse and the resistance to degradation. Upon the sublimated films of CdS type it was discovered and studied the surface photocapacitive effect, photoinductive effect, secondary-ion photo effect and given a theoretical model of anomalous electric field screening (increase the depth of an electric field penetration on the doping growth of semiconductor).

**Key words:** photoconductive films, cadmium sulphide, cadmium-lead sulphide, limited solid solution, photocapacitive effect, secondary-ion photo effect, abnormal screening, wide-gap and narrow-gap phases, resistance to degradation, plasma resonance.

### Введение

Фотоэлектрические исследования полупроводников тесно примыкают к оптическим, точнее, относятся к оптоэлектронным методам. В основе их функционирования лежит явление фотопроводимости – разновидности внутреннего фотоэффекта.

Внутренний фотоэффект был открыт в 1873 г. английским инженером У. Смитом на аморфном селене. Вероятно, первыми фото-

проводящими пленками, получившими широкое применение, были пленки сульфида свинца, полученные еще до Второй мировой войны (в СССР – Б. Т. Коломиец) и использованные в военных целях благодаря их чувствительности в ближней инфракрасной области спектра. Все вышеупомянутые пленки были аморфными или поликристаллическими.

По-видимому, наиболее простым методом получения фотопроводящего слоя является намазывание на подложку порошка соответствующего вещества с добавками, улучшающими его фотоэлектрические свойства, с последующим отжигом (спеканием), увеличивающим плотность и придающим полупроводниковые свойства, одним из которых является фотопроводимость. Описанную или подобную ей процедуру можно отнести к толстопленочной технологии. Однако электрический контакт легче осуществить с сублимированной в вакууме пленкой, что особенно важно в режиме продольной фотопроводимости.

### Сублимат-фосфоры

Широко распространенными предшественниками фотопроводящих пленок были пленки люминофоров, в особенности катодолюминофоров [1], в частности на основе ZnS-CdS. Среди них были и пленки, нанесенные сублимацией в вакууме (сублимат-фосфоры). Из слоев люминофоров впоследствии стали изготавливать экспериментальные образцы электролюминесцентных ячеек для создания электролюминофоров и усилителей света системы фотопроводник–электролюминофор для визуализации ближнего инфракрасного света. Как показали наши исследования, при наличии отрицательной фотопроводимости такая система позволяла получать негативное изображение.

### Сульфид кадмия как модельное вещество

В 1946 г. Р. Фрерикс приготовил листообразные монокристаллы CdS [2], которые получили распространение как фотопроводящие среды,



в частности в киевском Институте полупроводников АН УССР. Президент Академии наук ГДР Карл Бёер назвал сульфид кадмия модельным веществом для фотоэлектрических исследований [3]. Поводом для такого названия послужила широкая запрещенная зона сульфида кадмия (2.4 эВ при комнатной температуре), которая позволяла производить основные исследования свойств без специального охлаждения [4].

#### **Вакуумные методы получения фотопроводящих пленок**

Для получения тонких металлических и полупроводниковых пленок стали использоваться вакуумные методы, в первую очередь испарение (сублимация) и катодное распыление. Для регулирования толщины использовалось изменение скорости напыления и расстояния подложки от источника.

Одними из первых в СССР сублимированные фотопроводящие пленки CdS были получены в Саратовском университете. Начало было положено В. А. Носовой в конце 1950-х гг., работавшей под руководством З. И. Кирьяшкиной. Эти пленки предназначались для детектирования электронов средних энергий [5] в работе, которая выполнялась, как мы узнали уже потом, в связи с готовившимся полетом человека в космос. Эти пленки обладали и фотопроводимостью. В то время работы по катодопроводимости на монокристаллах селенида кадмия проводились в Кишиневском университете [6].

Добавки значительных количеств хлоридов металлов, прежде всего меди, позволили существенно увеличить фотопроводимость (автором статьи было получено первое в СССР авторское свидетельство на изобретение, не подлежавшее опубликованию в открытой печати). Это дало основание профессору В. Б. Сандомирскому на Всесоюзной конференции в Ташкенте назвать нас пионерами фотопроводящих пленок этого типа в СССР. Статьи в «Украинском физическом журнале» [7], доклад диссертационной работы автора этих строк на заседании ученого совета Института полупроводников АН УССР под председательством академика АН УССР В. Е. Лашкарева в 1964 г., а также предоставление сотрудникам этого института образцов пленок стимулировали распространение исследований фотопроводящих пленок типа CdS по Украине в 1960-х гг. Следует отметить, что наличие хлоридов металлов в испаряемом порошке при-

водило и к влажочувствительности пленочных образцов, что позволило создать на их основе датчик влажности воздуха, отличавшийся малой инерционностью, поскольку толщина пленки была достаточно мала (1 мкм) [8].

В 1964 г. в НИИ ПФ (г. Москва) состоялось межведомственное совещание, на котором обсуждалась возможность разработки отечественной промышленностью фотоэлектрических экспонетров для фото- и киноаппаратуры. Автор этих строк сделал там доклад о технологии и характеристиках сублимированных пленок CdS-CdSe. Выбор тогда был сделан в пользу толстопленочной технологии (пульверизацией суспензии) по японскому образцу. Промышленный выпуск осуществлял завод «Кварц» в г. Черновцы.

Пленки CdS, полученные по нашему методу, обладали значительной кратностью изменения сопротивления (5 порядков величины) и некоторой остаточной проводимостью (фотопамятью). Впервые о пленках селенида кадмия с фотопамятью сообщил И. А. Карпович с соавторами [9]. Практически одновременно работы по исследованию фотопамяти, главным образом на CdS, были развернуты в Киеве под руководством М. К. Шейнкмана [10]. Благодаря легированию хлоридами щелочных металлов фотопамять в пленках CdS была улучшена в Саратовском университете (В. Ф. Названов с соавторами).

Существует несколько способов вакуумного нанесения фотопроводящих пленок, которые можно свести к трем основным: 1) испарение в открытом объеме; 2) испарение в квазизамкнутом объеме (метод горячих стенок); 3) катодное (ионно-плазменное) распыление. Мы начинали с первого метода, а впоследствии использовали все три. Второй метод успешно развивали К. В. Шалимова с соавторами в Московском энергетическом институте, изготавливая пленки типа CdS для оптических исследований [11]. Впоследствии подобный метод был использован в Киевском институте полупроводников для изготовления фотопроводящих пленок (С. В. Свечников, Э. Б. Каганович).

И. П. Калинкиным (Технологический институт им. Ленсовета, Ленинград) была разработана технология монокристаллических пленок соединений  $A^2B^6$  на ориентирующих слюдяных подложках из фторфлогопита [12], а также гетеропереходов на основе этих соединений совместно с А. В. Симашкевичем с соавторами (Кишиневский университет) [13].



Изучение технологических, фотоэлектрических, оптических характеристик и катодопроводимости пленок типа CdS были подытожены в книге [14].

Полевой транзистор на пленке типа CdS работал в режиме обогащения канала, что потребовало теоретического обоснования, которое показало наличие аномального экранирования электрического поля в квазиоднополярном полупроводнике [15], заключающееся в проникновении электрического поля глубже в более легированный фотопроводник (в определенном диапазоне концентраций основных носителей заряда).

### Фотопроводящие пленки CdS-PbS

В конце 1970-х гг. прошлого столетия круг твердых растворов на основе сульфида кадмия был расширен за счет сульфида свинца. В отличие от исследовавшихся нами ранее твердых растворов CdS-CdSe, новые растворы были ограниченными, как, впрочем, и исследовавшийся ранее CdS-CdTe. При этом наибольшая растворимость наблюдалась со стороны PbS. В такой пленке существовали две фазы: широкозонная (твердый раствор со стороны сульфида кадмия) и узкозонная (со стороны сульфида свинца).

По сравнению с пленками CdS, пленки сульфида кадмия-свинца обладали рядом новых свойств: меньшая инерционность фотоответа, линейность и сверхлинейность люкс-амперной характеристики, стойкость к деградации, в частности к радиации [16, 17]. Высокая стойкость к радиации привлекла к себе внимание. С помощью НПО «Орион» (г. Москва) наши пленки побывали в космическом пространстве и хорошо выдерживали ионизирующее излучение ближнего космоса.

При исследовании состава таких пленок на масс-спектрометре обнаружилось довольно странное поведение: при освещении белым светом выход вторичных ионов кадмия в вакуум уменьшался, а ионов свинца увеличивался. Систематическое исследование влияния света на выход положительных ионов началось в конце XX столетия. Была установлена причина различного поведения ионов кадмия и свинца, связанная с разным пространственно-энергетическим положением, которое эти элементы занимают в гетерофазном материале CdS-PbS [18, 19].

В гетерофазном фотопроводнике на основе сульфида кадмия-свинца существует дополнительный, по сравнению с CdS, канал рекомбинации неравновесных (созданных светом)

носителей заряда. Он связан с уходом неравновесных носителей на стоки, роль которых играют вкрапления узкозонной фазы. С этим связано отсутствие фотопамяти в ограниченных твердых растворах указанного типа.

Пленки CdS-PbS готовятся по меньшей мере четырьмя способами: испарением спеченной смеси порошков сульфида кадмия и сульфида свинца; катодным распылением смеси сульфидов; добавлением свинца в пленку сульфида кадмия, например методом Ленгмюра-Блуджетт (С. В. Стецюра, Е. Г. Глуховской с соавторами [20]); химическим осаждением [21]. Пока надежные исследования по стойкости к деградации и радиационной стойкости существуют только для пленок, полученных сублимацией в вакууме.

На пленках типа сульфида кадмия проведен большой цикл фотоэлектрических исследований, связанный с продольной фотопроводимостью, фотодиэлектрическим (фотоемкостным, фотоимпедансным) эффектом, фотоиндуктивным эффектом [22], поверхностным фотоемкостным эффектом. Это позволило предложить новую классификацию фотодиэлектрических эффектов и сформулировать противоречие, возникающее при исследовании широкозонных полупроводников: альтернатива глубокий уровень – коллективный барьер [23], развитие которого привело к объяснению ионного фотоэффекта. На основе пленок типа CdS были созданы фотопроводящие среды для моделирования геологических пластов в геофизике с теоретическим обоснованием такой возможности [24].

На сублимированных пленках CdS-PbS, как и ранее на пленках селенида и сульфоселенида кадмия, исследовался плазменный резонанс носителей заряда в средней инфракрасной области, связанный с нескомпенсированным избытком кадмия, типичным для этих химических соединений [25]. Высокая проводимость на оптической частоте сочеталась с низкой проводимостью на постоянном токе. Аналогия с вторично-ионным фотоэффектом позволила предположить возможность получения фотоприемника на плазменном резонансе для средней инфракрасной области спектра, работающего при комнатной температуре.

### Оценка фотоэлектрических параметров пленок CdS-PbS

На основании полученных экспериментальных данных был проведен расчет основных параметров фотопроводника, таких как



подвижность  $\mu$ , время жизни  $\tau$  и коэффициент фотоэлектрического усиления  $G$ , а также относительная заполненность уровней захвата  $n_t/n$ . При этом решалась система из четырех уравнений, выражающих соответственно закон токов  $j$ , ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), связь времени фотоответа  $\tau_{ф.о}$  и времени жизни, связь фототока  $I$  со скоростью генерации  $F$  (второе характеристическое соотношение фотопроводимости) и связь фотоэлектрического усиления  $G$  с параметрами фотопроводника:

$$j = \frac{\epsilon\epsilon_0\mu V^2}{L^3} \cdot \frac{n}{n_t}, \quad (1)$$

$$\tau_{ф.о} = \tau \left( 1 + \frac{n_t}{n} \right), \quad (2)$$

$$I = qGF, \quad (3)$$

$$G = \frac{\tau\mu V}{L^2}. \quad (4)$$

Время фотоответа  $\tau_{ф.о}$  определялось из результатов измерений частотных характеристик фотопроводимости по формуле:

$$\tau_{ф.о} = \sqrt{\frac{I_1^2 - I_2^2}{(2\pi f_2 I_2)^2 - (2\pi f_1 I_1)^2}}, \quad (5)$$

где  $I_1, I_2$  – фототоки при соответствующих частотах модуляции  $f_1$  и  $f_2$ .

Интенсивность фотовозбуждения  $F$  в объеме  $V$  фотопроводника запишется как

$$F = fSL = \alpha\beta\Phi SL = \alpha\beta V \cdot \frac{P}{h\nu}, \quad (6)$$

где  $f$  – скорость генерации носителей заряда в единице объема,  $\alpha$  – коэффициент оптического поглощения,  $\beta$  – квантовая эффективность (среднее число фотоносителей, приходящихся на один фотон),  $\Phi$  – интенсивность освещения (число фотонов, падающих в единицу времени на единичную площадь фотопроводника),  $S$  – площадь контактов фоторезистора,  $L$  – расстояние между контактами,  $P$  – мощность освещения,  $h\nu$  – энергия падающего кванта.

Результаты расчетов приведены в таблице.

Параметры фотопроводящих пленок CdS(0.9)-PbS(0.1)

| Режим                   | Длина волны $\lambda$ , нм | Время фотоответа $\tau_{ф.о}$ , мс | Время жизни $\tau$ , мс | Фотоэлектрическое усиление $G$ | Подвижность $\mu$ , см <sup>2</sup> /В·с |
|-------------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|
| Поперечный              | 400                        | 0.12                               | 0.018                   | 296                            | 9.7                                      |
|                         | 530                        | 0.11                               | 0.059                   | 4803                           | 49                                       |
|                         | 800                        | 0.03                               | 0.019                   | 1.4                            | 0.41                                     |
| Продольный              | 400                        | 0.07                               | 0.029                   | 536                            | 2.8                                      |
|                         | 530                        | 0.04                               | 0.033                   | 4863                           | 37                                       |
|                         | 800                        | 0.01                               | 0.006                   | 6.44                           | 0.26                                     |
| Полевой ( $U_3 = -3В$ ) | 400                        | 0.14                               | 0.006                   | 624                            | 3.7                                      |
|                         | 530                        | 0.06                               | 0.013                   | 8438                           | 58                                       |
|                         | 800                        | 0.04                               | 0.004                   | 7.16                           | 1                                        |

Обычно тонкопленочные транзисторы на сульфиде кадмия (транзисторы с изолированным затвором) обнаруживают наибольшую крутизну при положительном смещении на затворе, что соответствует отрицательному смещению канала. При этом радиус экранирования может возрастать с ростом концентрации свободных носителей. В рассматриваемом в данной работе случае наибольшее управление и наибольший ток (в цепи исток–сток) достигается при отрицательном смещении на затворе. В отсутствие

подзатворного диэлектрика это соответствует инжекции отрицательного заряда в канал полевого транзистора. Об инжекции основных носителей заряда свидетельствуют вольт-амперные характеристики образца, измеренные при различных схемах включения.

Кроме того, обогащение слоя основными носителями может вызывать активацию центров чувствительности (центров класса 2) вследствие повышения квазиуровня Ферми для электронов.



Инжекция носителей заряда из контактов приводит к понижению сопротивления участков образца, включенных последовательно с фазой, возбуждаемой монохроматическим излучением. Понижаются и потенциальные барьеры на границах отдельных фаз многофазной системы, которая представляет собой пленочный гетерофазный полупроводник с составом исходной шихты (в весовых долях) CdS(0.9)-PbS(0.1), нанесенный на стеклянную подложку методом сублимации в вакууме. Понижение потенциальных барьеров приводит к росту фотоэлектрического усиления и эффективной подвижности основных носителей заряда (фотоносителей) в соответствии с представлениями, описанными А. Я. Шиком. Отметим также, что в проведенных расчетах предполагалось численное равенство подвижности эффекта поля и дрейфовой подвижности.

Таким образом с помощью приведенной выше системы уравнений удается преодолеть основную трудность в определении параметров фотопроводника – разделить подвижность и время жизни фотоносителей, которые входят в главный параметр фотопроводника – фотоэлектрическое усиление – в виде произведения<sup>1</sup>.

### Заключение

Создание поликристаллических гетерофазных сред более воспроизводимых и однородных, чем монокристаллы, позволило провести изучение различных проявлений фотопроводимости, а стойкость к деградации, особенно к радиации, сулят новые возможности применения в технике. Наличие на поверхности пленок CdS-PbS островков узкозонной фазы типа квантовых точек еще ждет своего исследователя. На пленках типа CdS наблюдается ряд новых физических явлений:

– аномальное экранирование электрического поля – более глубокое проникновение электрического поля в полупроводник с большей концентрацией носителей заряда, позволившее объяснить экспериментальные результаты Ваймера и Шалкросса по тонкопленочным транзисторам, имеющим большую крутизну при работе в режиме обогащения канала [15];

– поверхностный фотоемкостный эффект [23];

– фотоиндуктивный эффект [23];

– вторично-ионный фотоэффект [20].

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность студентам-дипломникам Л. Махониной и К. Разумихину за помощь в проведении необходимых экспериментов и расчетов.

В настоящем обзоре приведен лишь краткий список публикаций, не включающий ряд отечественных и зарубежных статей и около 40 изобретений.

### Благодарности

Перечисленные исследования были бы невозможны без участия сотрудников, ряд которых перечислен в ссылках в качестве соавторов публикаций. Всем им автор выражает глубокую благодарность. Большинство из них входило в научную группу «Фотоэлектрические и радиационные явления в полупроводниках», оформленную в 1964 г. при кафедре физики твердого тела (заведующая кафедрой Зинаида Ивановна Кирьяшкина) и вошедшую впоследствии в состав НИИ механики и физики СГУ.

### Список литературы

1. Москвин А. В. Катодолюминесценция : в 2 ч. Ч. 1. Общие свойства явления. М. ; Л., 1948.
2. Frerichs R. // Naturwissenschaften. 1946. Bd. 33. S. 281.
3. Boeer K.W. Cadmium Sulfide as a Model for Photoelectric Researches // Wissen. Z. Humboldt-Univ. Math.-Nat. R. Berlin, 1958/1959. Bd. VIII.
4. Георгобиани А. Н. Широкозонные полупроводники  $A^2B^6$  и перспективы их применения // УФН. 1974. Т. 113, вып. 5. С. 129–155.
5. Свердлова А. М., Роках А. Г. Влияние облучения электронами средних энергий на проводимость пленок полупроводников // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1964. Т. 28, № 9. С. 1514–1515.
6. Кот М. В., Симашкевич А. В. Поперечная катодопроводимость кристаллов и тонких слоев некоторых соединений  $A^2B^6$  // Радиотехника и электроника. 1959. Т. 7, вып. 9. С. 1672.
7. Кирьяшкина З. И., Носова В. А., Роках А. Г. О получении фоточувствительных пленок сернистого кадмия с помощью легирования // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9, вып. 6. С. 664.
8. Кирьяшкина З. И., Роках А. Г., Волчанин Е. Н. О влиянии влаги на проводимость пленок CdS с примесью CdCl<sub>2</sub> // Укр. физ. журн. 1964. Т. 9, вып. 3. С. 342.
9. Карпович И. А., Омаров А. М., Звонков Б. Н. Эффект поля в фоточувствительных слоях CdSe // ФТП. 1960. Т. 2, вып. 2. С. 153.
10. Шейнкман М. К., Маркевич И. В., Хвостов В. А. Модель остаточной проводимости в полупроводниках и ее параметры в CdS : Ag : Cl // ФТП. 1971. Т. 5, вып. 10. С. 1904.
11. Шалимова К. В., Травина Т. С., Резвый Р. Р. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138, вып. 2. С. 234.
12. Калинин И. П., Муравьева К. К. Эпитаксия соединений  $A^2B^6$  // Электролюминесцирующие пленки : сб. ст. Тарту, 1972. С. 7.



13. Калинин И. П., Алесковский В. Б., Симашкевич А. В. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^2B^6$ . Л., 1978.
14. Кирьяшкина З. И., Роках А. Г., Кац Н. Б., Малков В. П., Новикова Е. А., Цукерман Н. М. Фотопроводящие пленки (типа CdS). Саратов, 1979.
15. Баранов Л. И., Гаманюк В. Б., Роках А. Г., Юдович М. В. // ФТП. 1976. Т. 10, вып. 10. С. 1953–1955.
16. Роках А. Г., Кумаков А. В., Елагина Н. В. Гетерогенный фотопроводник на основе CdS-PbS // ФТП. 1979. Т. 13, вып. 4. С. 787–790.
17. Роках А. Г. Варизонная модель полупроводника стойкого к деградации // Письма в ЖТФ. 1984. Вып. 13. С. 820–824.
18. Роках А. Г., Жуков А. Г., Сердобинцев А. А., Стецюра С. В. Особенности вторичной ионной масс-спектрометрии полупроводникового образца при освещении // Физика полупроводников и полупроводниковая электроника. Саратов, 2001. С. 56.
19. Роках А. Г., Матасов М. Д. Парадоксы фотопроводящей мишени и влияние спектрального состава света на выход вторичных ионов // ФТП. 2010. Т. 44, вып. 1. С. 101–108.
20. Стецюра С. В., Глуховской Е. Г., Козловский А. В., Мальяр И. В. Создание ультратонкого источника примеси для снижения радиационных потерь фоточувствительных пленок CdS // ЖТФ. 2015. Т. 85, вып. 5. С. 116–122.
21. Маскаева Л. Н., Марков В. Ф., Китаев Г. А. Синтез пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  осаждением из водных сред в динамических условиях // ЖПХ. 2000. Т. 73, вып. 5. С. 709–711.
22. Алимцев В. Н., Баранов Л. И., Роках А. Г. Об индуктивных свойствах квазимонополярных полупроводников // Радиотехника и электроника. 1973. Т. 18, вып. 12. С. 2567.
23. Роках А. Г. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и диэлектриках. Саратов, 1984. С. 152.
24. Грищенко В. Л., Малков В. П., Пронин В. П., Роках А. Г. Модели с фотопроводящей средой для решения уравнений эллиптического типа // ЖТФ. 1975. Т. 45, вып. 2. С. 425.
25. Роках А. Г., Биленко Д. И., Шишкин М. И., Скапцов А. А., Вениг С. Б., Матасов М. Д. Оптические спектры пленок CdS-PbS и возможность фотоэффекта в среднем инфракрасном диапазоне // ФТП. 2014. Т. 48, вып. 12. С. 1602–1606.