

М. І. Довгошей, Д. І. Блецкан

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК $CdS_x \cdot CdSe_{1-x}$,
ОДЕРЖАНИХ МЕТОДАМИ «ШОВКОГРАФІЇ»
ТА ТЕРМІЧНОГО РОЗПИЛЕННЯ У ВАКУУМІ**

Поряд з іншими методами одержання напівпровідникових плівок [1, 2] знаходить визнання і метод нанесення відповідної пасти на поверхню ізоляційної основи з наступною її термічною обробкою при певних температурах [3]. Його інколи називають методом «шовкографії». Р. Бьюб [3], Б. Т. Коломієць [4], Є. М. Деньга, В. І. Бугрієнко, О. Л. Рвачов [5] та інші [6] наводять дані про можливість одержання високофоточутливих плівок CdS і $CdSe$ цим методом. Нашою метою було в'яснити можливість одержання плівок системи $CdS_x \cdot CdS_{1-x}$ методом «шовкографії» та провести попереднє дослідження впливу термообробки та домішок $CdCl_2$ та $CuCl$ на їх основні електрофізичні властивості. (Зразки виготовлялися за технологією, відтвореною в УЖДУ І. А. Гряділем). Нами досліджувалися плівки таких вагових складів: $x=1: 0,2: 0,4: 0,8: 0$. До основних речовин добавлялися активатори $CdCl_2$ та $CuCl$ з різною концентрацією, яка змінювалася від 0 до 10%. Одержані плівки $CdS_x \cdot CdS_{1-x}$ відпалювалися на повітрі в муфельній печі.

Температура і час відпалювання були різними і змінювалися від 300 до 600°C і від 5 до 60 хв. Контакти, як правило, наносилися на зразки розпиленням індію у вакуумі. Нами також продовжувалися раніше розпочаті [7, 8] дослідження електрофізичних властивостей плівок $CdS_x \cdot CdSe_{1-x}$, одержаних методом термічного розпилення у вакуумі. Плівки одержувалися за раніше описаною технологією [7—9]. Результати дослідження їх структури наведені в роботах [9, 10].

§ 1. Електрофізичні властивості плівок, одержаних методом «шовкографії»

Досліди показали, що на фотоелектричні властивості тонких плівок $\text{CdS}_x \cdot \text{CdSe}_{1-x}$ дуже впливають температура і час термообробки та концентрація домішок CdCl_2 і CuCl . Темнова і фотопровідність плівок — функція температури і часу спікання для всіх досліджуваних складів. Виявилось, що найбільш фоточутливі шари одержуються тільки при певних температурах. Так, для плівок CdS без додаткового введення домішок найбільша фоточутливість (за міру фоточутливості прийнято відношення α темнового опору R_T до опору при освітленості порядку 3000 лк $R_{\text{св}}$) $\alpha \approx 10^3$ одержувалася у тих випадках, коли плівки термооброблялися на протязі 15—20 хв при температурі 525—550°C. При збільшенні температури відпалювання від 300 до 525°C при часові обробки 10 хв відношення $\frac{R_T}{R_{\text{св}}}$ поступово зростає і досягає максимуму при температурах 525—550°C, а збільшення далі температури спікання приводить до зменшення α . Темновий опір плівок CdS (без домішок) в інтервалі температур обробки 300—550°C практично майже не змінюється. Збільшення температури відпалювання вище 550°C до 600°C приводить до зменшення темнового опору від величини порядку 10^{10} ом до величини порядку 10^7 ом. Опір шарів при освітленні весь час спадає із зростанням температури обробки.

Введення у вихідний препарат домішок CuCl та CdCl_2 впливає як на темновий опір, так і інтегральну фоточутливість зразків. Темновий опір плівок CdS при одноразовому введенні домішок CuCl (5%) і CdCl_2 (5%) збільшується в 10^3 — 10^4 рази, порівнюючи з темновим опором зразків «чистого» CdS . На рис. 1 наведено залежність опору шарів при освітленні $R_{\text{св}}$ від температури відпалювання (1 — CdS ; 2 — CdSe ; 3 — $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$). Час відпалювання дорівнює 10 хв, а домішки: 5% CuCl і 5% CdCl_2 . Із рис. 1 (крива 1) видно, що світловий опір одержаних зразків сірчаного кадмію при зростанні температури термообробки падає від значень 10^{10} ом, який вони мають при 300°C, до значень 10^6 ом при 500°C. Дальше збільшення до 600°C практично вже майже не впливає на $R_{\text{св}}$.

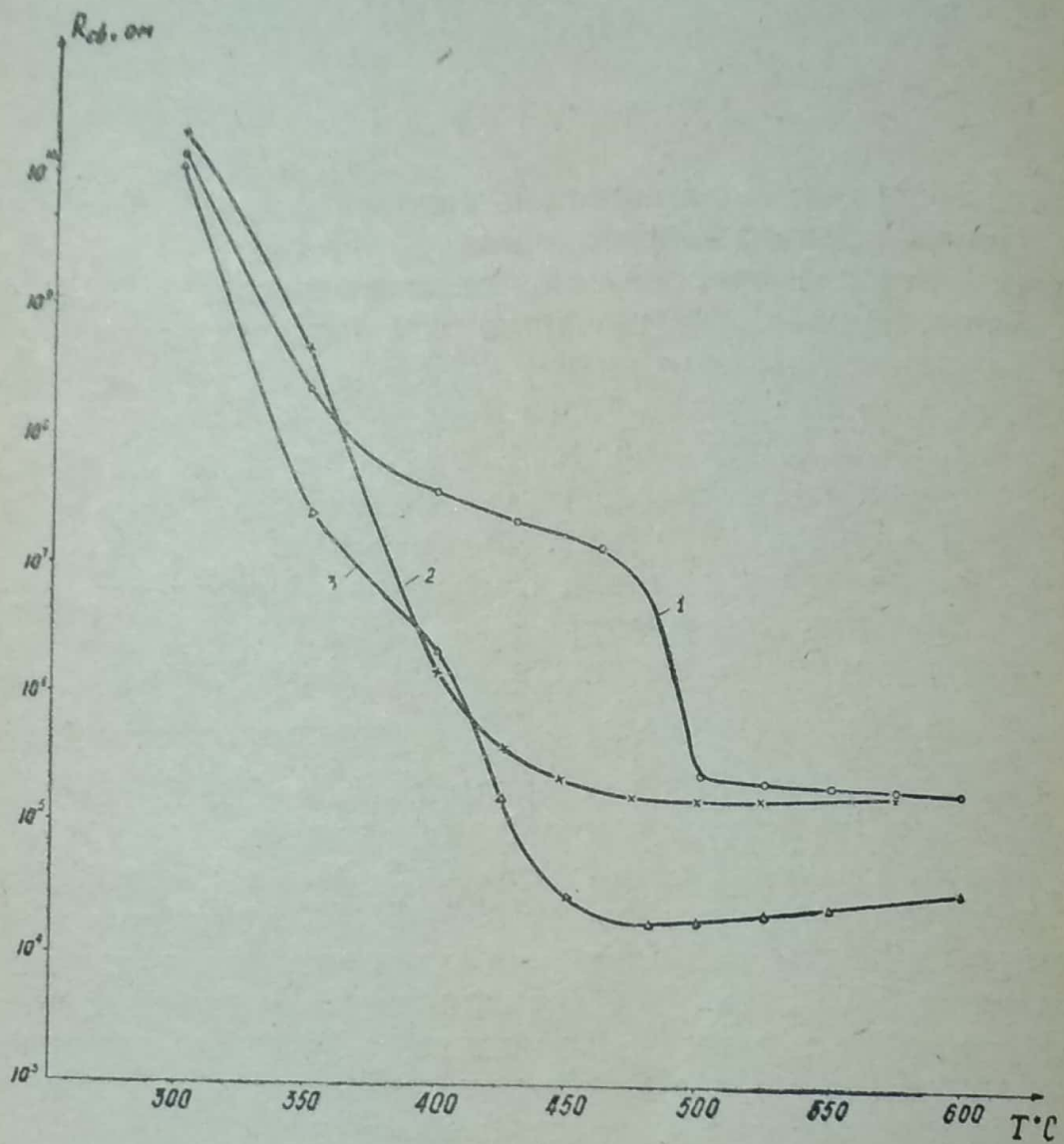


Рис. 1.

Збільшення часу термообробки при 400—500°C приводить до зменшення світлового опору. Так, при температурі 400°C на протязі 20—40 хв $R_{св}$ на порядок стає меншим, ніж після обробки на протязі 5—10 хв. Аналогічна залежність $R_{св}$ спостерігалася при 500°C. Зовсім по іншому проходили зміни при температурі термообробки 600°C. Найменше значення $R_{св}$ з усіх досліджуваних випадків мали плівки CdS, оброблені на протязі 3 хв при 600°C — порядку 70—80 ком. Збільшення часу термообробки при 600°C до 30 хв приводить до різкого зростання $R_{св}$ ($\approx 10^7$ ом).

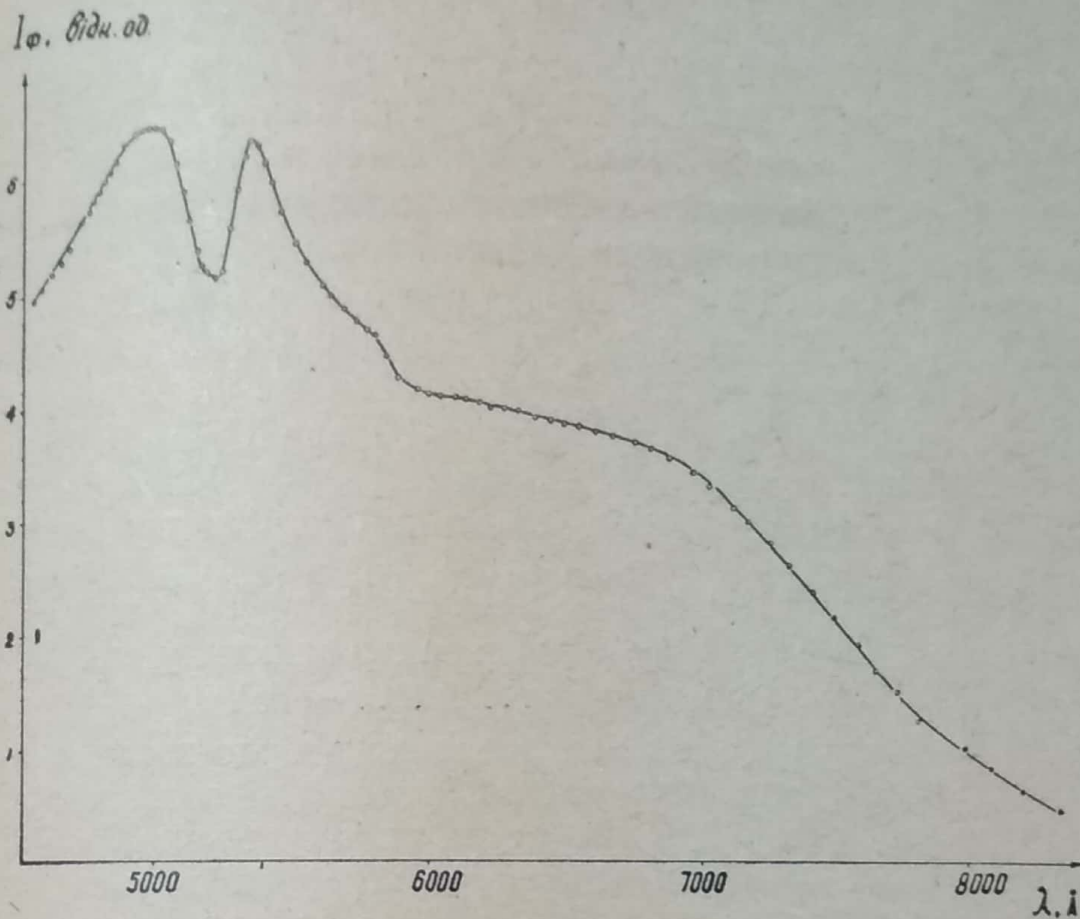


Рис. 2.

Досліди показали, що збільшення концентрації домішок CdCl_2 до 10% приводить до зменшення як R_T , так і $R_{\text{св}}$, порівнюючи з «чистим» CdS . Характер залежності цих опорів від величини температури обробки залишається однаковим, як і в попередньому випадку. Цікаво, що світловий опір майже дорівнює темновому для плівок з домішками 10% CdCl_2 після їх термообробки при 500°C . Тобто плівки стають майже не фоточутливими. Найбільш фоточутливі шари одержано при температурі спікання $400\text{--}425^\circ\text{C}$ і часові спікання $5\text{--}10$ хв.

Аналогічні явища спостерігалися і для плівок CdSe . Найбільша фоточутливість плівок CdSe одержана при температурі спікання близько 500°C і часові спікання $10\text{--}15$ хв (домішки: $\text{CuCl} - 5\%$ і $\text{CdCl}_2 - 5\%$). Із рис. 1 (крива 2) видно, що в інтервалі температур відпалювання $300\text{--}450^\circ\text{C}$ різко падає від 10^{11}ом до 10^5 . Збільшення температури обробки до 600°C мало впливає на світловий опір плівок CdSe . На плівках системи $\text{CdS}_x \cdot \text{CdSe}_{1-x}$ було встановлено аналогічні закономір-

ності, як і для плівок CdS і CdSe окремо. Слід зауважити, що значення світлового опору шарів $\text{CdS}_x \cdot \text{CdSe}_{1-x}$ ($0 < x < 1$), як правило, на порядок нижче, а fotocутливість вища, ніж плівок Tds або CdSe. На рис. 1 (крива 3) показана залежність світлового опору $R_{\text{св}}$ від величини температури обробки для плівки $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$ (домішки: 5% CuCl і 5% CdCl₂). З нього видно, що $R_{\text{св}}$ при зростанні температури відпалювання від 300 до 450—500°C спадає з величини порядку 10^{10} ом до значення 20—30 ком. Найбільш fotocутливі шари $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$ одержані при температурі спікання 450—500°C, а часові спікання — 10—15 хв і концентрації домішок у вихідному продукті 5% CuCl і 5% CdCl₂. Відношення $\frac{R_{\text{T}}}{R_{\text{св}}}$ для плівок $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$ більше за цю величину для плівок CdS і CdSe і досягає значення 10^7 — 10^8 .

В результаті проведених досліджень було встановлено, що спектральний розподіл fotocутливості плівок суттєво залежить від температури та часу термообробки та наявності домішок. Типова спектральна характеристика фотопровідності шарів CdS без додаткових домішок наведена на рис. 2. Плівка оброблена при температурі 500°C на протязі 10 хв. Основний максимум спектральної fotocутливості для «чистих» шарів CdS лежить в області 4 950—5 030 Å, що погоджується з літературними даними [11]. Довгохвильовий спад fotocутливості цих зразків затягується до 8 500 Å. Введення домішок CuCl та CdCl₂ (по 5%) змінює форму спектральної характеристики та положення максимуму fotocутливості. На рис. 3 показані спектральні криві фотопровідності плівок CdS з домішками CdCl₂ (5%) і CuCl (5%), термооброблених на протязі 10 хв при різних температурах: 1 — при 500°C; 2 — при 550°C, а 3 — при 600°C. З цього рисунку видно, що зсув максимуму фотопровідності для плівок CdS з домішками CuCl і CdCl₂ проходить від 6 550 Å (термообробка при 500°C) до 6 830 Å (термообробка при 600°C). Аналогічна залежність положення максимуму fotocутливості спостерігалися для плівок CdSe. На рис. 4 наведені спектральні характеристики плівок CdSe з домішками CuCl (5%) і CdCl₂ (5%), термооброблених на протязі 10 хв

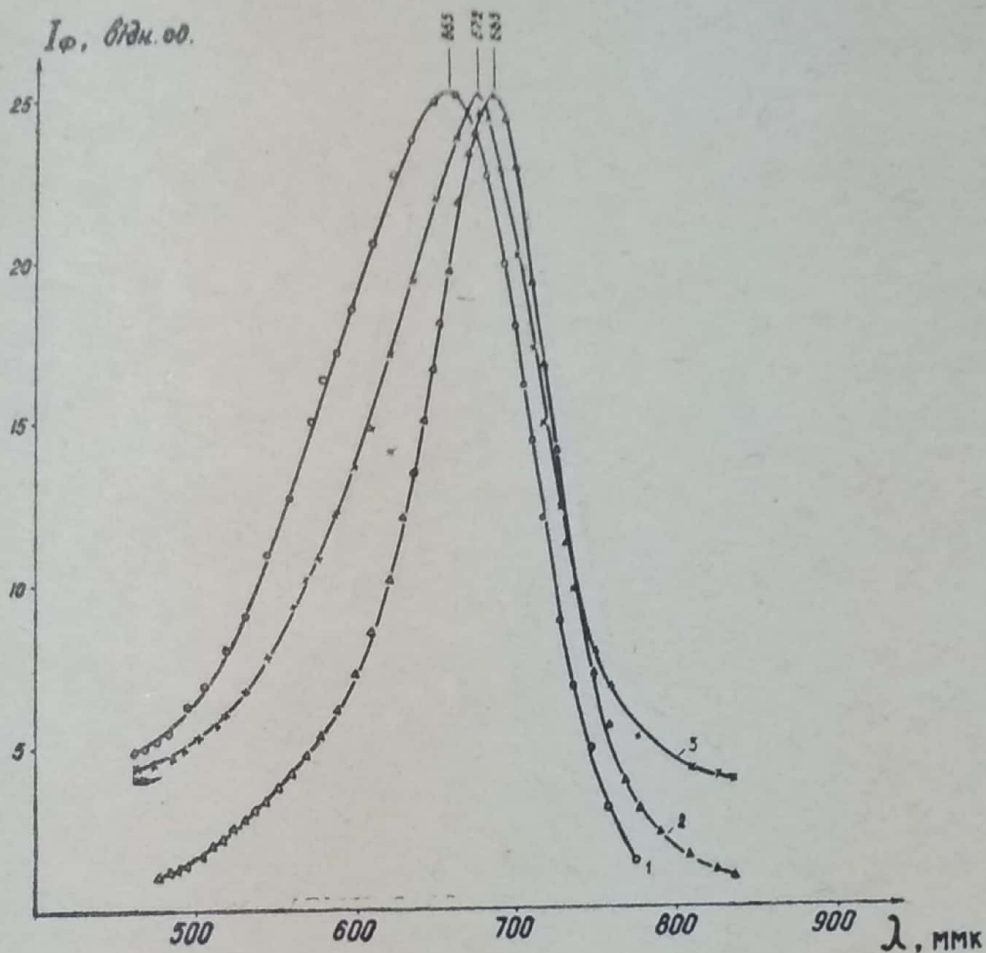


Рис. 3.

при різних температурах: 1 — при 400°C; 2 — при 450°C; 3 — при 500°C; 4 — при 575°C. З рис. 3 видно, що при зміні температури термообробки від 500 до 600°C зміщення положення максимуму фотопровідності значно менше, ніж при її зміні від 400 до 500°C.

На рис. 5 зображені спектральні характеристики плівок $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$, які термооброблені на протязі 10 хв при різних температурах: 1 — при 450°C; 2 — при 500°C; 3 — при 600°C. З рисунка видно, що для плівок $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$ спостерігається аналогічний, як і для CdS і CdSe , зсув максимуму fotocутливості із зростанням температури. Так, при температурі обробки 450°C максимум знаходиться в області 7570Å, при 500°C — 7750Å і при 600°C — 7900Å.

Збільшення часу термообробки від 5 до 60 хв при одній і тій же температурі приводить до зсуву макси-

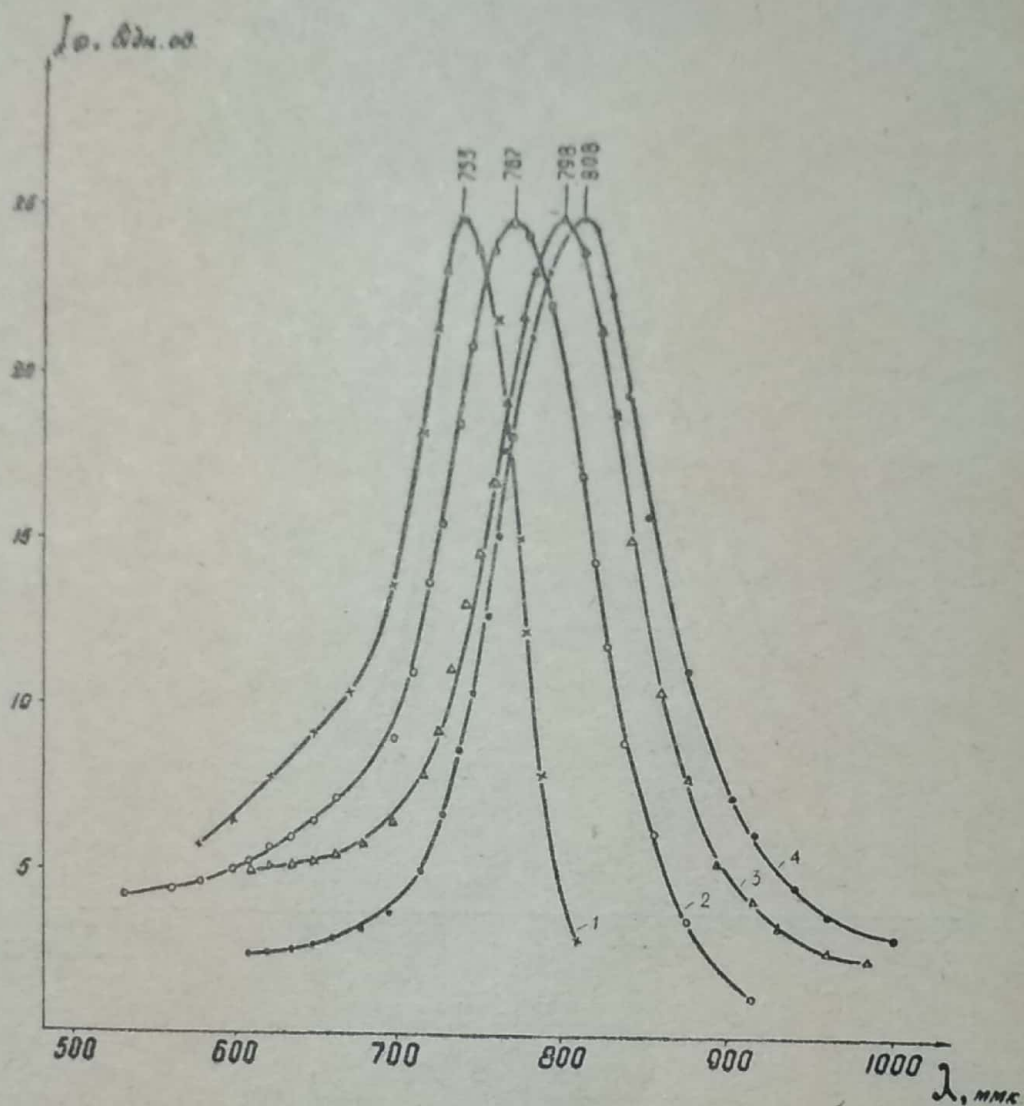


Рис. 4.

дому спектральної характеристики fotocутливості в короткохвильову область спектра. Це підтверджує рис. 6, на якому зображено спектральні характеристики фотопровідності плівок $\text{CdS}_{0,4}\cdot\text{CdSe}_{0,6}$ (домішки: 5% CuCl і 5% CdCl_2), термооброблених при температурі 500°C на протязі різного часу: 1 — 60 хв; 2 — 30 хв; 3 — 10 хв. Максимум фотоструму для зразка, термообробленого на протязі 10 хв, знаходиться в області 7750Å , для зразка, обробленого на протязі 30 хв — 7570Å і 60 хв — 7470Å .

Результати дослідження впливу співвідношення вихідного складу сірчаного і селенистого кадмію на спектральний розподіл фотопровідності термооброблених при

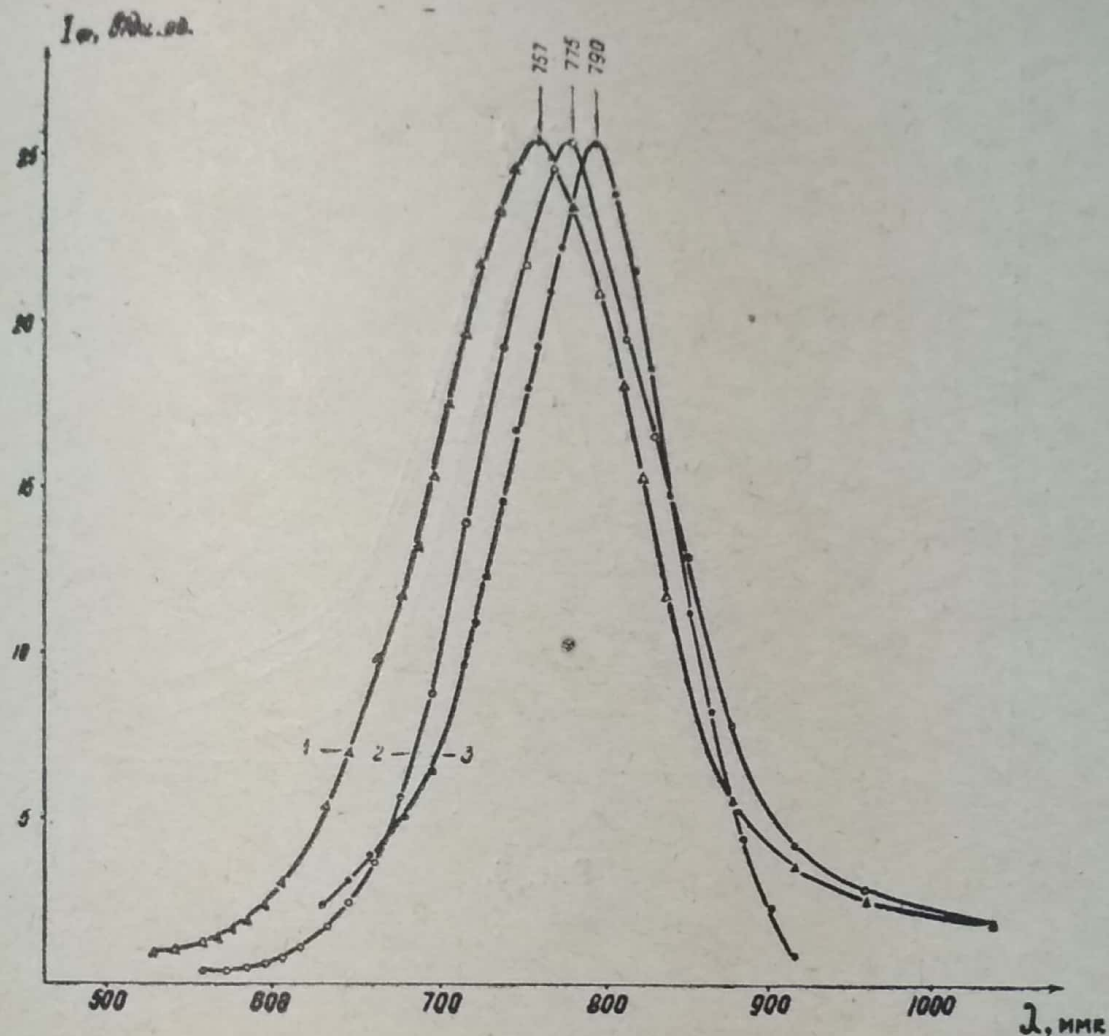


Рис. 5.

500°C на протязі 10 хв плівок $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$ наведені на рис. 7 (крива 1 відповідає плівці CdS ; 2 — $\text{CdS}_{0,8} \times \text{CdSe}_{0,2}$; 3 — $\text{CdS}_{0,4} \cdot \text{CdSe}_{0,6}$; 4 — CdSe ; домішки 5% CuCl і 5% CdCl_2 вводилися по відношенню до всього складу препарату). Видно, що максимум фотоструму переміщується з 6600Å (CdS) до 8050Å (CdSe) при зростанні концентрації селенистого кадмію від 0 до 100% у вихідному препараті.

Спектральні характеристики фотопровідності, що зображені на всіх рисунках, для простоти порівняння приведені до однієї висоти і максимуму фотопровідності.

Люкс-амперні характеристики досліджених плівок наближались до лінійних. Спостерігалася незначна тенденція їх до сублінійності.

Для пояснення описаних вище результатів висунута гіпотеза про утворення при термообробці і наявності до-

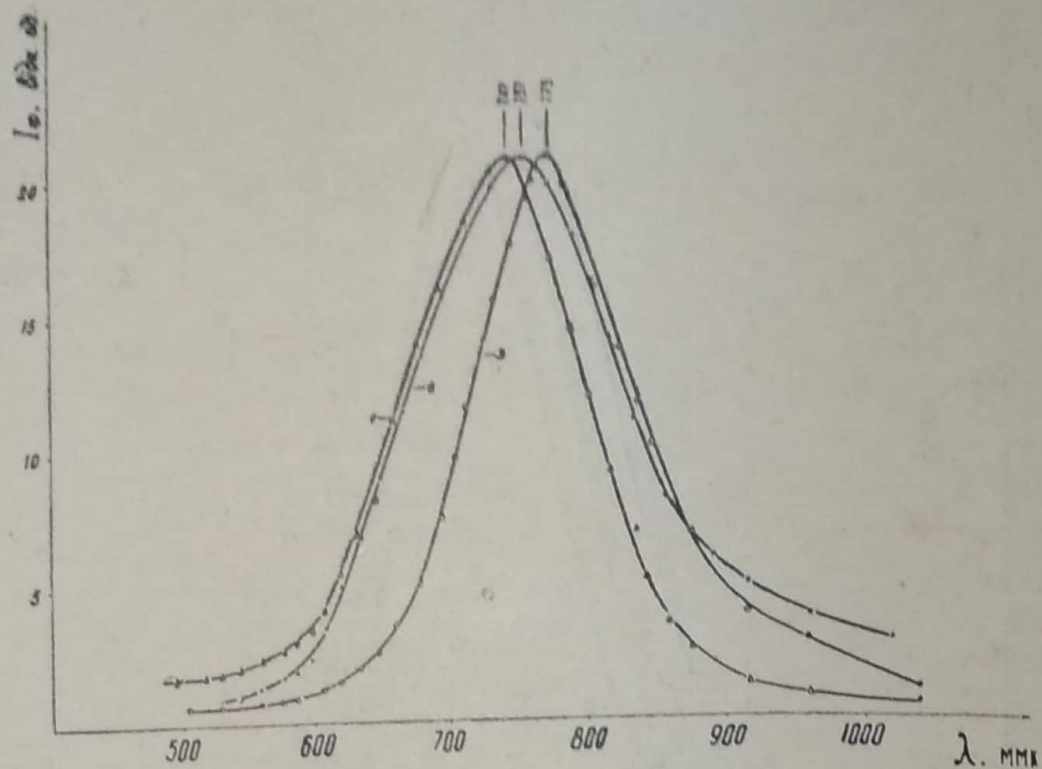


Рис. 6.

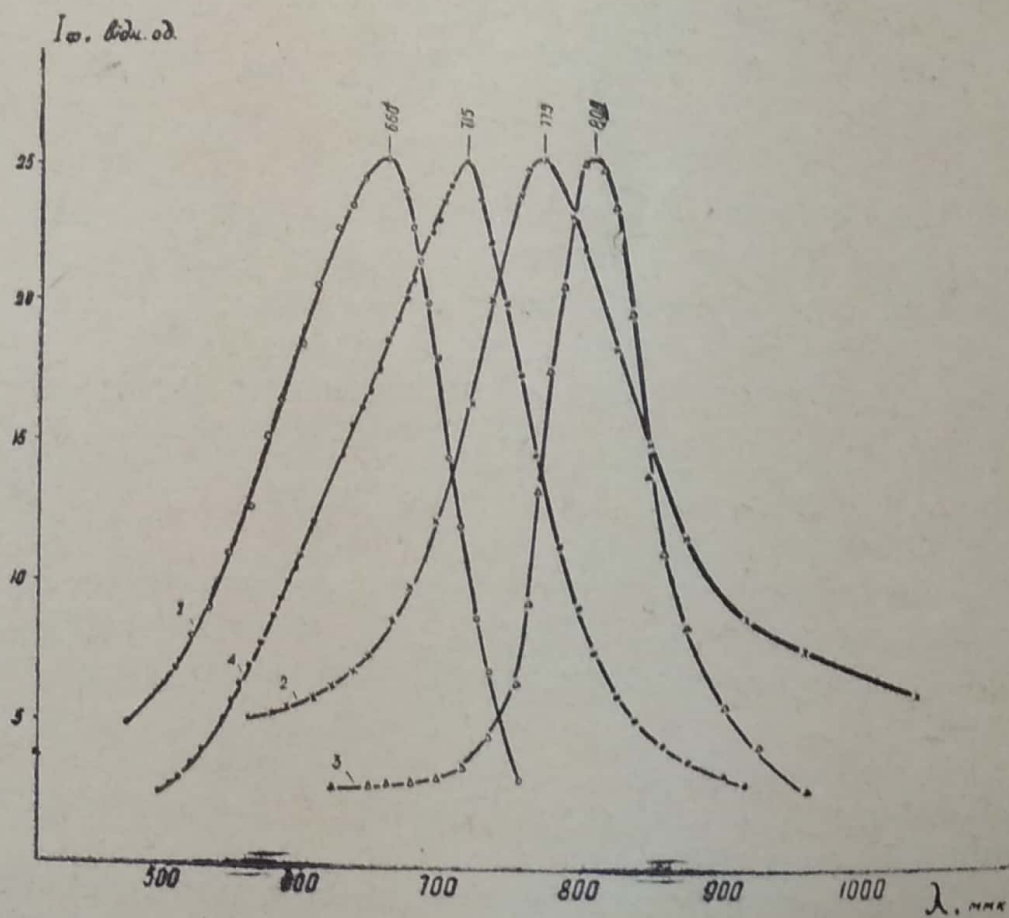


Рис. 7.

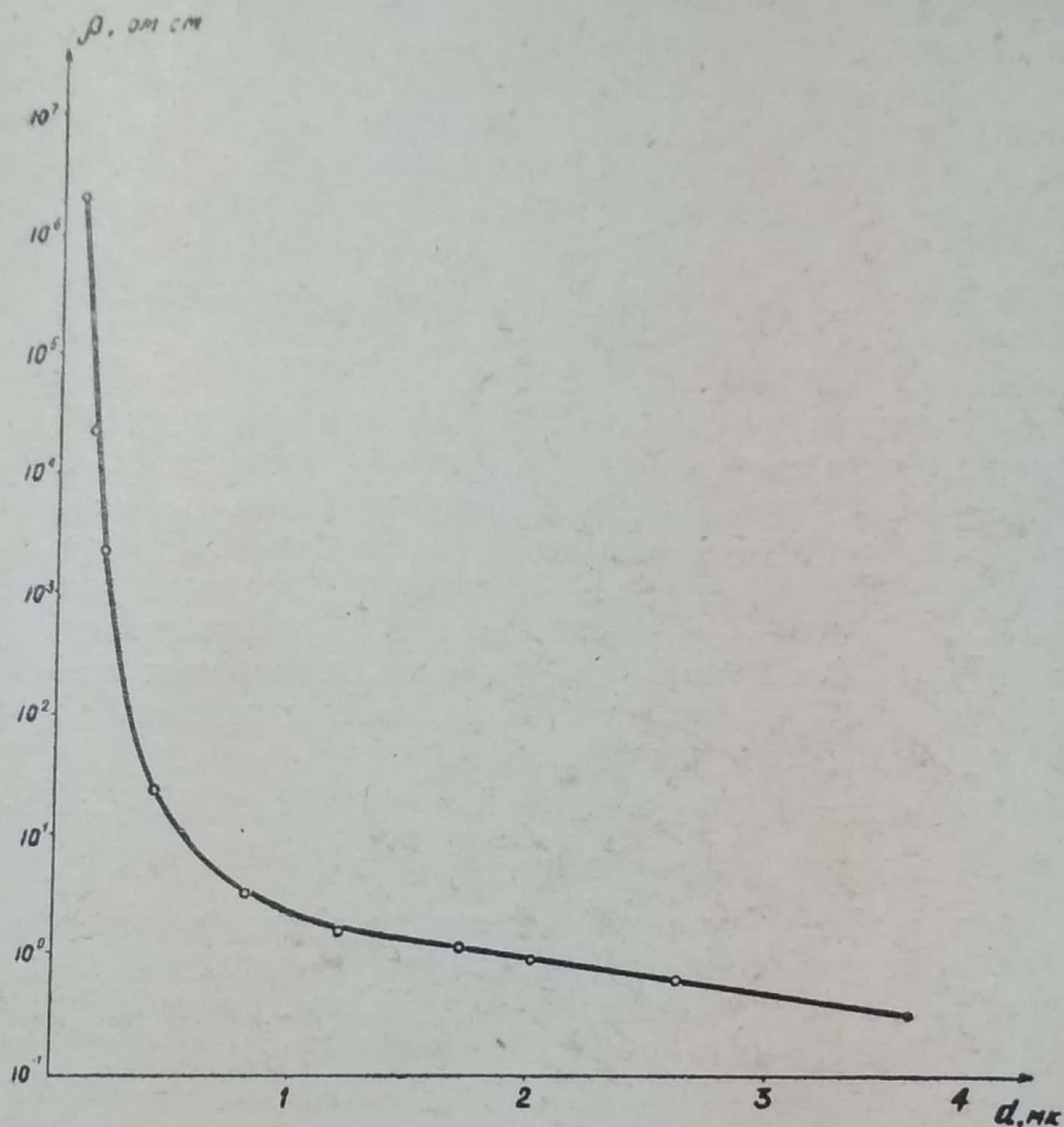


Рис. 8.

мішок CuCl і CdCl_2 нових хімічних комплексів (Cu_2O [5] та ін.), рекристалізацію шарів та дифузію домішок міді в кристаліти. Проводяться додаткові дослідження для підтвердження цієї гіпотези.

§ 2. Деякі електрофізичні властивості плівок, одержаних методом термічного розпилення у вакуумі

Наведені нижче дані є продовженням раніше виконаних робіт [7, 8].

Дослідження електропровідності плівок CdS і $\text{CdS}_{0,47} \times \text{CdSe}_{0,53}$ показало, що темнова провідність цих шарів є

функцією їх товщини, а також температури підкладки, на яку проводиться сублімація даних шарів. На рис. 8 показана залежність питомого опору плівок CdS, одержаних на холодних (20°C) підкладках від їх товщини. Всі інші умови напилення плівок залишалися практично однаковими. Із рисунка 8 видно, що в інтервалі товщин від 0,08 до 0,8 мк питомий опір шарів CdS спадає від значень $3 \cdot 10^6$ ом.см до (5—6) ом.см. Збільшення товщини шару CdS далі приводить до зменшення питомого опору, але дуже незначного.

Збільшення температури підкладки приводить до підвищення питомого опору. Причому підвищення температури від кімнатної до 250°C приводить до повільного зростання питомого опору (до 10^2 — 10^3 ом.см). Підвищення температури підкладки (особливо вище 300°C) приводить до значно швидшого збільшення питомого опору шарів CdS. У зразків, напилених на підігрітій до 400°C підкладці, воно досягає значень 10^5 — 10^6 ом.см, а інколи й вище.

Плівки, одержані на підігрітій від 250 до 450°C підкладці, мали незначну fotocутливість ($\frac{R_T}{R_{св}} \leq 10$).

З метою збільшення fotocутливості шарів проводилася їх термообробка при 450°C на протязі 10, 30 і 60 хв і при 500°C на протязі 5, 10, 30 і 60 хв в атмосфері повітря. Цей режим термообробки найбільш ефективний для збільшення fotocутливості досліджуваних шарів. Така термообробка збільшує fotocутливість в 10^1 — 10^2 разів, а темновий питомий опір при цьому зростає до 10^4 — 10^7 ом.см. Суттєвої різниці між фотопровідністю плівок, термооброблених при 400°C на протязі 10—40 хв і 500°C на протязі 5—10 хв, встановити не вдалося. Лише термообробка досліджуваних плівок при температурі 500°C на протязі 30 хв і більше приводила до різкого зменшення fotocутливості і до її практичного зникнення. Це узгоджується з раніше одержаними результатами [7]. Питомий темновий опір шарів при цьому різко падав і досягав значень порядку 10^{-1} ом.см.

Найбільш чутливі плівки можна одержати після їх активації [12]. Ми проводили активацію плівок трьома способами. Перший спосіб полягав в термообробці в термокамері при наявності CdCl₂ при температурі 460—480°C на протязі 10—30 хв. При цьому темновий опір

всіх зразків збільшувався. Відношення $\frac{R_T}{R_{св}}$ при цьому було більше, ніж при термообробці на повітрі — 10^4 — 10^6 , а інколи й більше.

Другий спосіб аналогічний першому. Відрізнявся він тільки складом самого активатора (CuCl) і величиною температури відпалювання ($410 \pm 10^\circ\text{C}$, тобто була близькою до температури плавлення CuCl (422°C)).

Активация цим способом приводила до ще більшого зростання $\frac{R_T}{R_{св}}$ в першу чергу за рахунок різкого зростання темного опору при даній термообробці. Світловий опір зразків був того ж порядку, що й при активації першим способом. Якщо температура обробки була більшою від температури плавлення CuCl , то незалежно від часу обробки це приводило до повного роз'їдання плівок.

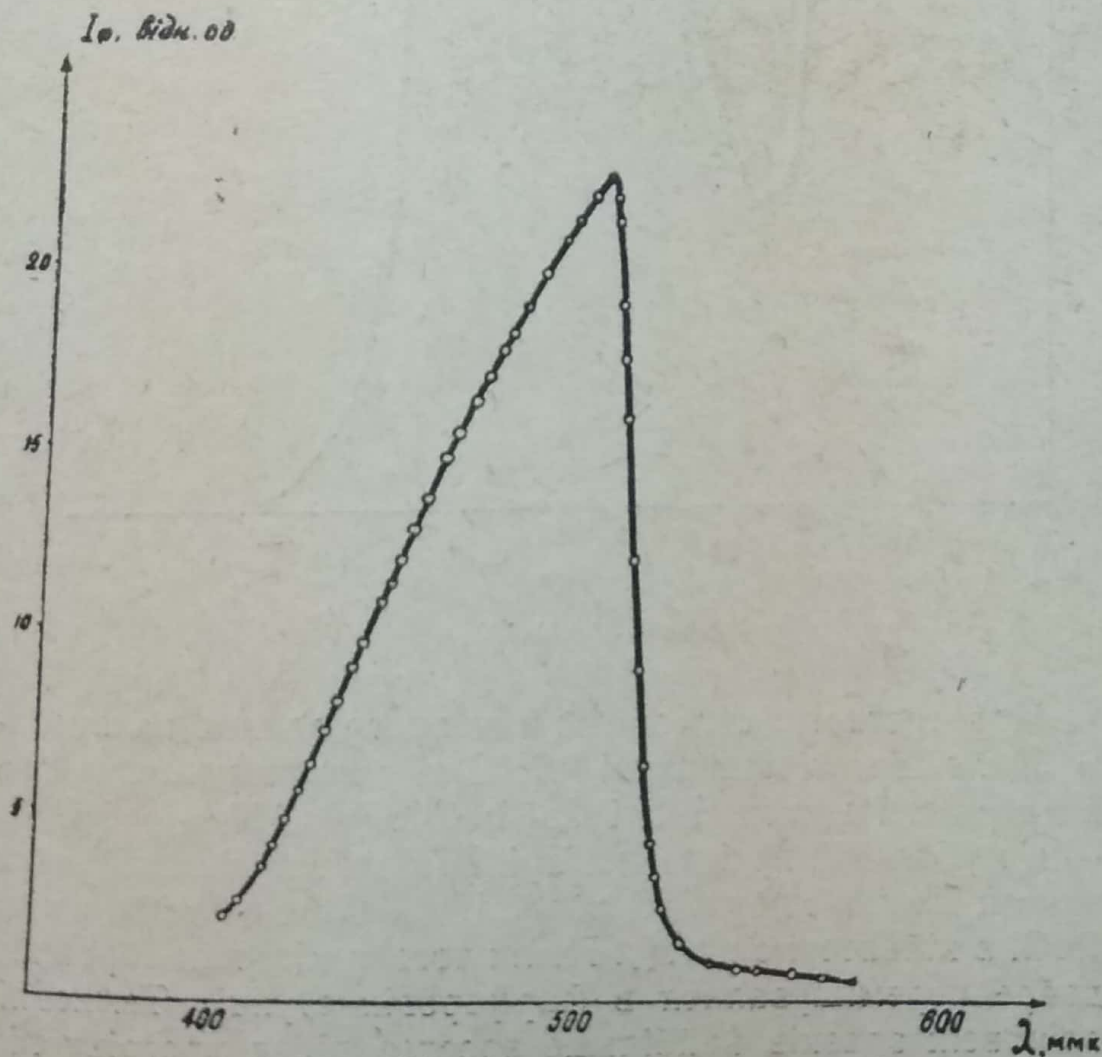


Рис. 9.

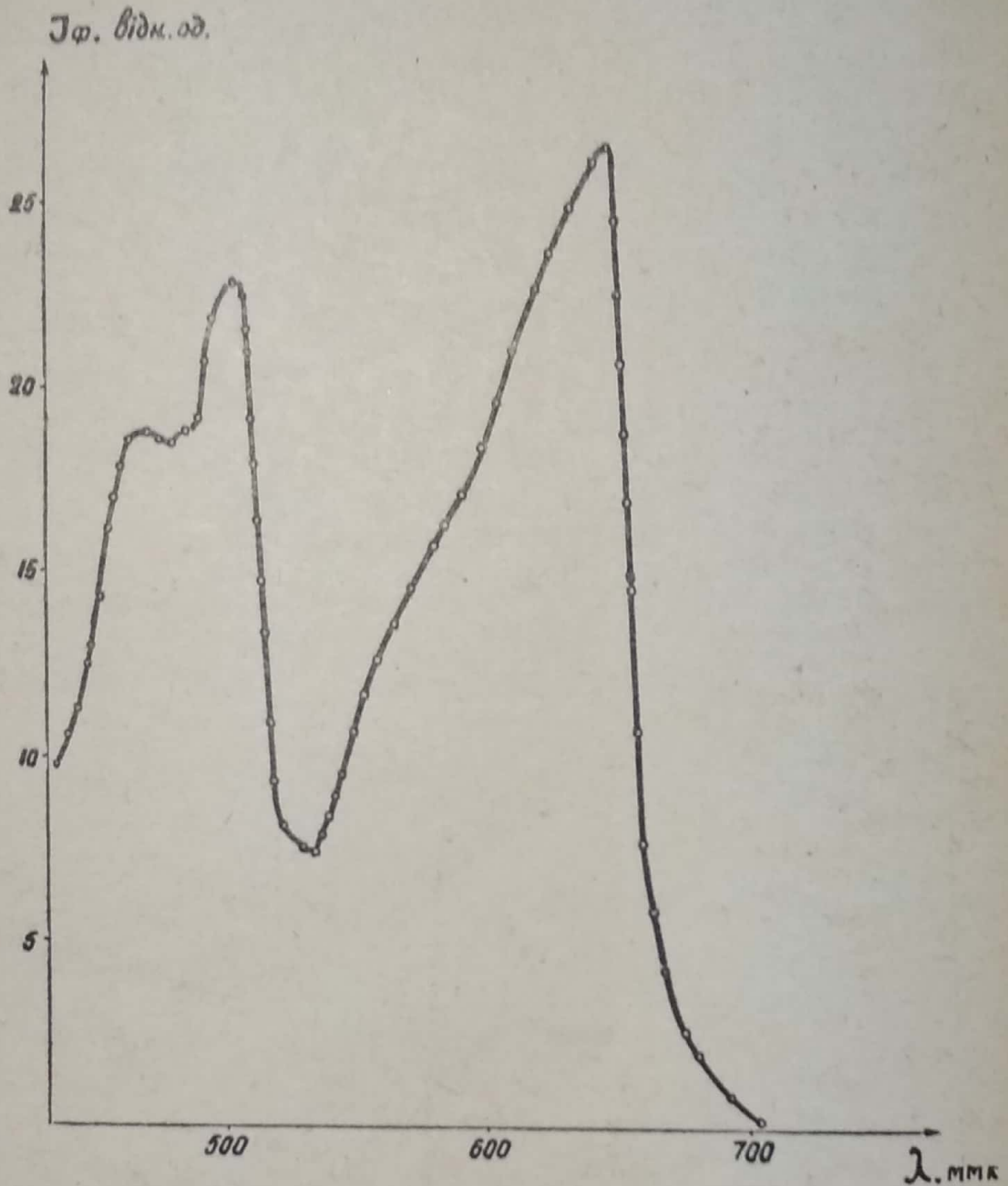


Рис. 10.

При третьому способі плівки прогрівалися на протя-
зі 30 хв при температурі 450°C під шаром попередньо
активованої шихти CdS і CuCl; $CdS_{0,47} \cdot CdSe_{0,53}$ і CuCl
— в муфельній печі на повітрі. Шихта готувалася таким
чином. До порошку CdS або $CdS_{0,47} \cdot CdSe_{0,53}$ добавлявся
CuCl в кількості 5 ваг.%. Після чого суміш цих порошків
добре перемішувалася в фарфоровій ступці. Темновий
опір всіх зразків найбільше зростав після прогріву під
шихтою, а опір при освітленні був практично таким, як

і при перших способах активації. Відношення $\frac{R_T}{R_{св}}$ зразків, прогрітих під шихтою, досягало $10^6 - 10^7$.

На рис. 9 наведена спектральна характеристика фотоструму для зразка CdS, термообробленого в атмосфері CdCl₂ при температурі 480°C на протязі 30 хв. Дана крива відповідає плівці товщиною 0,1 мк, яка була одержана на підкладку, підігріту до 400°C. Як видно із рисунка, максимум фотоструму знаходиться при довжині хвилі 5 030 Å. Характерно, що довгохвильовий спад характеристики досить крутий.

Детальніше досліджувалося спектральне розподілення фотопровідності на плівках CdS_{0,47}·CdSe_{0,53}. Експериментальні результати показали, що збільшення товщини зразка (при збереженні всіх інших умов під час напилення даних зразків незмінними) приводить до зсуву максимуму спектральної кривої фотопровідності в довгохвильову область. Цей зсув встановлений для зразків CdS_{0,47}·CdSe_{0,53}, термооброблених як в атмосфері CdCl₂, так і під активованою шихтою.

Спектральна характеристика монокристалічної плівки CdS_{0,47}·CdSe_{0,52} з допиленою на неї монокристалічною плівкою CdS [9] наведена на рис. 10. Даний зразок одержаний при температурі підкладки 250°C і термооброблений в атмосфері CdCl₂ при 480°C на протязі 30 хв. Товщина шару CdS_{0,47}·CdSe_{0,53} 0,95 мк, а товщина шару CdS — 0,1 мк. Освітлення зразка під час зняття спектральної характеристики фотоструму було з боку шару CdS. Як видно з рисунка, такий зразок має два максимуми fotocутливості з довжинами хвиль 5 020 і 6 460 Å. Максимум фотоструму при 5 020 Å відповідає «чистому» CdS, а максимум, що спостерігається при 6 460 Å, — CdS_{0,47}·CdSe_{0,53}.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. В. Слуцкая, Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот, Госэнергоиздат, М.—Л., 1962.
2. Л. Холлэнд, Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
3. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, ИЛ, М., 1962.

4. Б. Т. Коломиец, ДАН СССР, 83, 4, 561, 1952.
5. Е. М. Деньга, В. И. Бугриенко, А. Л. Рвачев, УФЖ, 11, 5, 507, 1966.
6. В. Водзинский и В. Гириат, Бюллетень польской Академии наук, серия математико-астро-физических наук, 8, № 5, 1960.
7. М. І. Довгошей, Є. Т. Ковач, Л. В. Онопко, Тези доповідей до II конференції молодих вчених природничих дисциплін Ужгородського держуніверситету, Ужгород, 1966, стор. 32—39.
8. Н. И. Довгошей, Д. В. Чепур, И. А. Грядиль, Р. Г. Николюк, Е. Т. Ковач, Тезисы докладов Всесоюзного совещания по полупроводниковым соединениям B_2A_6 и их применению, К., 1966, стр. 61—63.
9. М. І. Довгошей, Д. В. Чепур, І. А. Гряділь, Даний збірник.
10. М. І. Довгошей, Д. В. Чепур, І. А. Гряділь, Тези доповідей до II конференції молодих вчених природничих дисциплін Ужгородського держуніверситету, Ужгород, 1966, стор. 24—30.
11. Н. Е. Сиротина, Электрические свойства и новые практические применения сернистого кадмия, ВИНТИ, М., 1965.
12. Э. Б. Каганович, С. В. Свечников, Ю. А. Тхорик, сб. «Полупроводниковая техника и микроэлектроника», «Наукова думка», К., 1966.