

УДК 535.015

dinarabakov@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОРЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА

EXPERIMENTAL STUDIES OF PHOTO-ELECTRIC CHARACTERISTICS OF PHOTORESISTORS ON THE BASIS OF LEAD SULFIDE

*Абраков Д.Д., Сулимов М.А., Райков Д.В., Марков В.Ф., Огородников И.Н.,
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
Abrakov D.D., Sulimov M.A., Raikov D.V., Markov V.F., Ogorodnikov I.N.,
The Ural Institute of State Firefighting Service of Ministry
of Russian Federation for Civil Defense, Yekaterinburg*

Синтезированы фоточувствительные пленки PbS и пленки твердого раствора замещения CdS-PbS с сенсibiliзирующими добавками солей хлорида и йодида аммония, а также хлорида кадмия, которые были введены для ускорения фотоотклика; разработана оригинальная установка для изучения фотоэлектрических характеристик фоторезисторов; выполнено экспериментальное исследование кинетики фотоотклика синтезированных фоторезисторов при импульсном возбуждении оптическим излучением (940 нм). Установлено, что постоянные времени фотоотклика всех фоторезисторов не превышают 80 микросекунд.

Ключевые слова: сульфид свинца, фотопроводимость, фоторезистор, гидрохимическое осаждение, постоянная времени, фотоотклик.

It is synthesized photosensitive films of PbS and solid solution of replacement films of CdS-PbS with sensitizing additives of salts of chloride and iodide of ammonium and also chloride of cadmium introduced to accelerate the photo response. It is developed an original device for studying the photo-electric characteristics of photo resistors; it is accomplished experimental studies of the kinetics of synthesized photo resistors photo response by pulsed excitation of optical radiation (940 nm). It is established that the constants of photo response time for all photo resistors do not exceed 80 microseconds.

Key words: lead sulfide, photoconductivity, photo resistor, hydro chemical deposition, the time constant of the photo response.

1. ВВЕДЕНИЕ

Фотопроводимостью называется явление, заключающееся в изменении проводимости полупроводника под воздействием электромагнитного излучения, не связанное с его нагреванием.

В отсутствие электромагнитного излучения проводимость полупроводника – темновая проводимость, определяется носителями заряда: электронами в зоне проводимости и дырками в валентной зоне. Эти носители заряда: электроны с концентрацией n_0 и дырки с концентрацией p_0 – находятся в тепловом равновесии с кристаллической решеткой полупроводника и называются равновесными.

Удельная темновая проводимость полупроводника σ_0 описывается уравнением [1]:

$$\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p), \quad (1)$$

где e – заряд электрона;

μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок, соответственно.

При освещении полупроводника в результате поглощения квантов света с энергией, превышающей энергию активации носителей, возникают дополнительные (неравновесные) носители заряда. Проводимость освещенного полупроводника σ в результате оптической генерации носителей возрастает на величину $\Delta\sigma$ [1]:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p), \quad (2)$$

где $\Delta\sigma$ – удельная фотопроводимость полупроводника;

σ_0 – удельная темновая проводимость полупроводника;

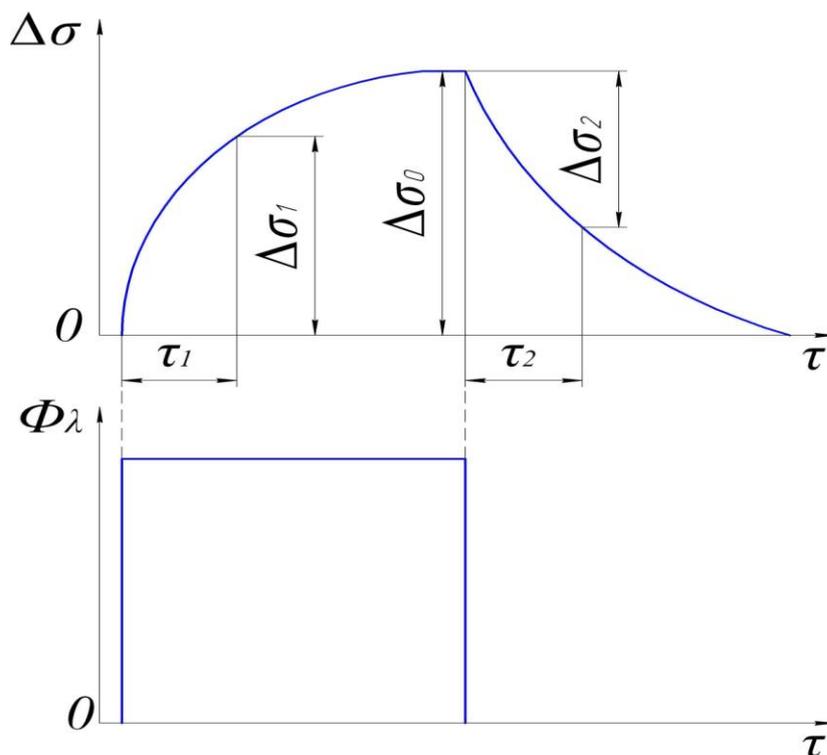
$\Delta n = n - n_0$ – концентрации неравновесных электронов и дырок, соответственно;

Возбужденные носители могут участвовать в проводимости только в течение определенного времени, по истечении

которого свободные носители исчезают. Время, которое носитель проводит в свободном состоянии, называется временем жизни свободного носителя.

Наиболее характерным процессом, определяющим время жизни, является рекомбинация. Скорость рекомбинации пропорциональна концентрации неравновесных носителей заряда. По этой причине, при освещении полупроводника фотопроводимость нарастает постепенно (рисунок 1) [1].

Рисунок 1. – Релаксация фотопроводимости $\Delta\sigma$ при освещении полупроводника прямоугольными импульсами светового потока Φ_λ .



τ_1 и τ_2 – постоянные времени релаксации нарастания и затухания фотопроводимости.

По мере увеличения скорости рекомбинации скорость роста фотопроводимости уменьшается и спустя некоторое время устанавливается стационарная фотопроводимость, которой соответствуют стационарные концентрации неравновесных электронов Δn_{cm} и дырок

Δp_{cm} , определяемые равенством скоростей генерации и рекомбинации носителей. При выключении света по той же причине фотопроводимость спадает до нуля также постепенно. Кривые нарастания и спада фотопроводимости являются кривыми релаксации фотопроводимости.

В примесном полупроводнике p -типа при выполнении условий $p_0 \gg n_0$ и $\Delta n \ll p_0$ наблюдается так называемая линейная рекомбинация носителей, и рост фотопроводимости описывается уравнением [2,3]:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_n}\right) \right), \quad (3)$$

а ее спад – уравнением [2,3]:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{t_n}\right), \quad (4)$$

где $\Delta\sigma_0$ – стационарное значение фотопроводимости;

t_n – время жизни электрона;

t – время.

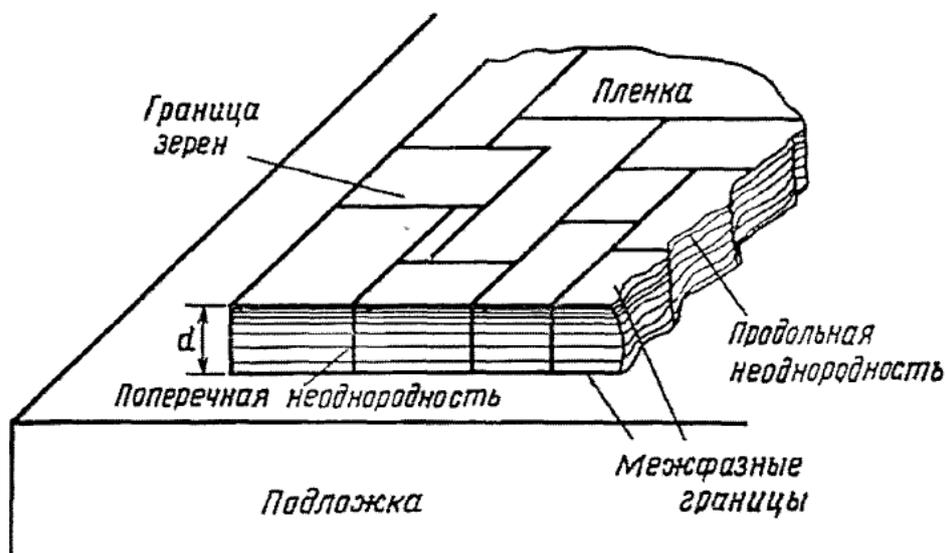
То есть нарастание и спад фотопроводимости при включении и выключении света в случае линейной рекомбинации неравновесных носителей заряда происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени релаксации, равной времени жизни пары (электрон – дырка) неравновесных носителей заряда. Следовательно, исследуя релаксационные кривые фотопроводимости, можно непосредственно определить время жизни t неравновесных носителей заряда ($t = t_n = t_p$).

2. СИНТЕЗ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

Фоторезисторы на основе сульфида свинца интенсивно исследуются в последние годы с точки зрения их практического применения в качестве детекторов ИК-излучения. Несмотря на большое разнообразие приборов из других полупроводниковых материалов, фоторезисторы на основе PbS не теряют своей актуальности благодаря высокому уровню фотоэлектрических параметров и сравнительно низкой стоимости, высокой надежности и простоте технологии. Они являются основными приемниками инфракрасного излучения в спектральном диапазоне длин волн 1–3 мкм. В области воспринимаемых длин волн они приблизительно в 100 раз чувствительнее тепловых приемников ИК-излучения, малоинерционны, имеют практически неограниченный срок службы.

Чувствительный элемент фоторезисторов на основе PbS представляет собой тонкую пленку, толщиной от 0,4 до 2 мкм, поликристаллического материала. Размеры зерен (кристаллитов) – от долей микрона до 2–3 микрометров. В зависимости от способа формирования слоя можно говорить о его относительной однородности или слоистости (1–3 слоя) (рисунок 2) [4].

Рисунок 2. – Структура фоточувствительных пленок



Наиболее перспективным из многочисленных методов синтеза пленок PbS, считается метод гидрохимического осаждения. Он отличается простотой, позволяет наносить пленки на поверхности различной конфигурации, не требует сложной вакуумной техники и высоких температур. В качестве халькогенизаторов используют, как правило, тиоамиды [5-7].

Синтез сульфида свинца при гидрохимическом осаждении ведётся в реакционной ванне, включающей соль свинца, щелочной и комплексообразующий агенты и халькогенизатор.

При синтезе пленок PbS реакционная смесь приготавливалась в следующем порядке: к раствору ацетата свинца ($[Pb(CH_3COO)_2] = 0,4$ моль/л) добавлялся трехзамещенный лимоннокислый натрий ($[Na_3Cit] = 0,3$ моль/л), рассчитанное количество воды, водный раствор аммиака ($[NH_4OH] = 4,0$ моль/л) и добавка галогенидов аммония, раствор тиомочевины ($[N_2H_4CS] = 0,58$ моль/л). Температура синтеза составила 353 К. Время осаждения – 90 мин.

С целью повышения фотоответа пленок в процессе их синтеза в реакционную смесь вводились сенсibiliзирующие добавки солей хлорида и йодида аммония, а также хлорида кадмия [5].

Исследованиям в работе подвергались фоточувствительные пленки, обладающие постоянной времени не более 80 мкс:

1. пленка PbS, полученная в присутствии хлорида аммония $[NH_4Cl]$ с концентрацией в растворе 0,2 моль/л (содержание хлора в составе слоя 1,5 ат. %);

2. пленка PbS, полученная в присутствии йодида аммония $[NH_4I]$ с концентрацией в растворе 0,2 моль/л (содержание йода в составе слоя около 2 ат. %);

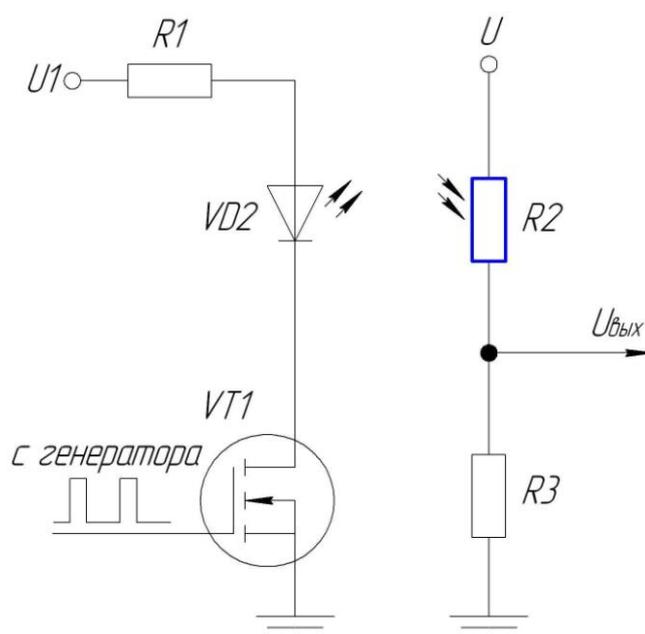
3. пленка твердого раствора замещения CdS-PbS, полученная при концентрации в реакторе $CdCl_2$ 0,04 моль/л (содержание кадмия в кристаллической решетке составило около 6 ат. %).

4. пленка твердого раствора замещения CdS-PbS, полученная при концентрации в реакторе $CdCl_2$ 0,08 моль/л (содержание кадмия в кристаллической решетке составило около 12 ат. %).

3. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для исследования фотоэлектрических характеристик разработана экспериментальная установка, электрическая схема которой представлена на рисунке 3.

Рисунок 3. – Электрическая схема установки для определения фотоэлектрических характеристик фоторезисторов



$R1$ – токоограничивающий резистор, $VD2$ – светодиод,
 $VT1$ – транзистор, выполняющий функцию ключа,
 $R3$ – постоянный резистор, $R2$ – фоторезистор,
 $U_{вых}$ – напряжение питания на выходе, регистрируемое осциллографом.

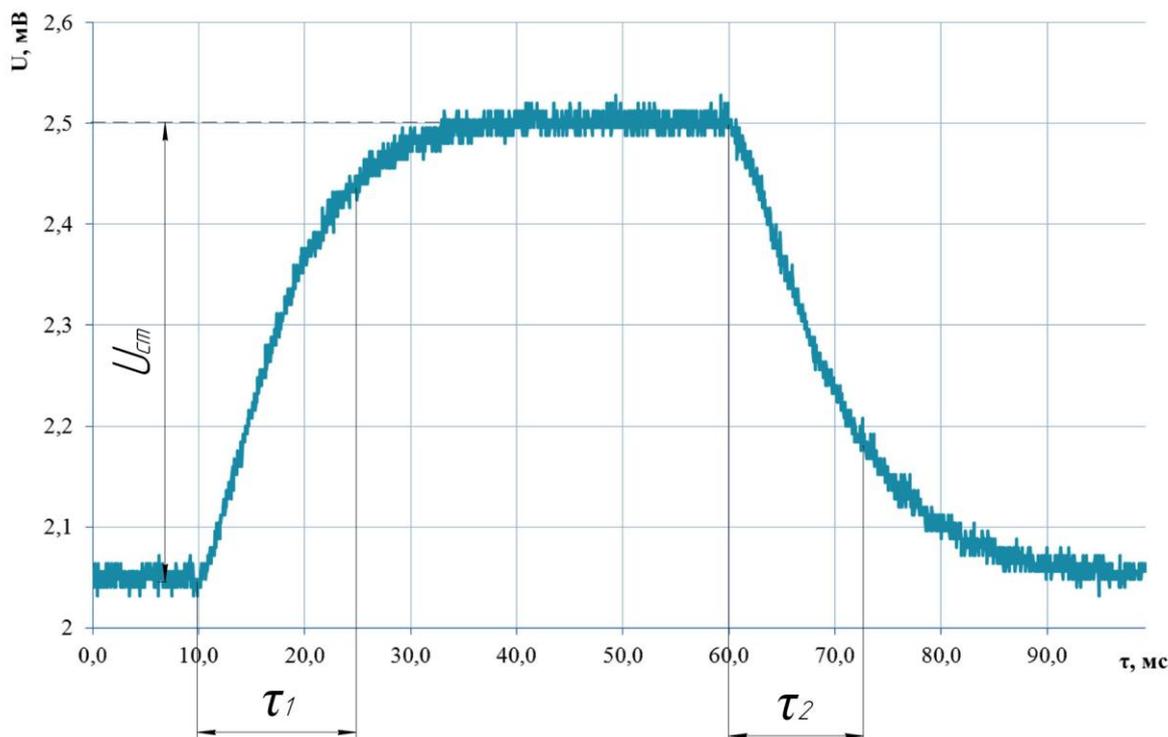
Фоторезистор, подключен к источнику постоянного напряжения U (+5 В) через нагрузочное сопротивление $R3$, причем $R3 \ll R2$. Поэтому напряжение $U_{вых}$, измеряемое и регистрируемое осциллографом, включенным параллельно нагрузочному сопротивлению, пропорционально фототоку и проводимости исследуемого образца:

$$U_{вых} = IR_3 = \frac{U - U_3}{R_2} R_3 \cong U \frac{R_3}{R_2}, \quad (5)$$

Образец освещается световыми импульсами, излучаемыми светодиодом $VD2$, который питается от генератора импульсов. Длительность импульсов света и темновых пауз такова, что за время освещения в образце устанавливается стационарное значение фотопроводимости $\Delta\sigma_{ст}$, а за темное - фотопроводимость уменьшается до нуля.

Наглядное изображение осциллограммы релаксации фотопроводимости представлено на рисунке 4.

Рисунок 4. – Осциллограмма релаксации фотопроводимости

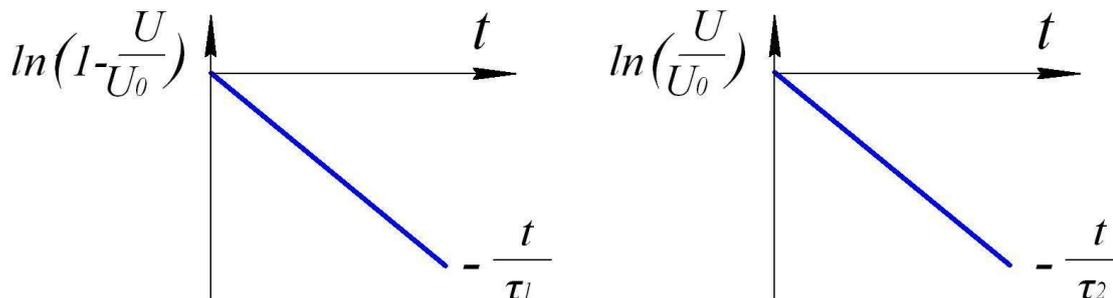


$U_{см}$ – напряжение, соответствующее стационарной фотопроводимости.

Для определения закона релаксации и времени жизни носителей заряда были построены графики зависимости в

полулогарифмических координатах (рисунок 5) в программном комплексе «Excel», используя полученные осциллограммы.

Рисунок 5. – Кривые релаксации в полулогарифмических координатах



Для нарастания фототока зависимость $U = U(t)$ можно на основании уравнений (2) и (3) привести к виду:

$$\ln\left(1 - \frac{U}{U_0}\right) = -\frac{t}{\tau_1}, \quad (6)$$

а для затухания фототока зависимость $U = U(t)$ на основании уравнений (2) и (4) привести к виду:

$$\ln\left(\frac{U}{U_0}\right) = -\frac{t}{\tau_2}. \quad (7)$$

Здесь U, U_0 – напряжения на сопротивлении R_3 , соответствующие фототоку насыщения и текущему значению фототока в момент времени t .

При линейной рекомбинации носителей заряда полученные графики имеют вид прямой линии, проходящей через начало координат. Для обработки полученных экспериментальных точек использовался метод наименьших квадратов. Все расчеты осуществлялись в программном комплексе «Microsoft Excel». Основные результаты исследований представлены в таблице.

Таблица

Результаты расчетов при мощности излучения светодиода 30 мВ и длине волны возбуждения 940 нм

Условия синтеза, образцы	Номер образца	τ_1 , мкс	τ_2 , мкс
Пленка PbS, полученная в присутствии хлорида аммония [NH ₄ Cl]	2	60,6	10,1
	3	85,5	10,1
	4	96,2	10
	6	129,9	10,7
	8	100	10,4
Пленка PbS, полученная в присутствии йодида аммония [NH ₄ I]	2	42,9	80,6
	3	38	78,7
	4	128,2	70,4
	6	65,4	72,5
	7	67,6	78,8
Пленка твердого раствора замещения CdS-PbS, полученная при концентрации в реакторе CdCl ₂	1	16	14,6
	2	12,7	15,3
	3	13,6	15,2
	4	12,7	14,7
	5	12,6	14,5
	6	14,3	16
	8	15,7	15,8
	9	12,6	14,5

Пленка твердого раствора замещения CdS-PbS, полученная при концентрации в реакторе CdCl ₂	1	13,1	11,1
	2	12,9	10,8
	4	13,8	10,8
	5	13	10,8
	6	13,7	10,8
	7	13,8	10,8

Полученные результаты исследования являются основой для проведения последующей оценки модификации или деградации фоторезисторов при бомбардировке заряженными частицами, что в дальнейшем позволит получить фоторезистор с улучшенными

характеристиками по детектирующей способности и помехозащищенности. Так же имеет большой смысл изучать зависимость $\tau(t)$ от температуры образца, от длины волны возбуждения, а также от мощности возбуждения (яркости светодиода).

Литература

1. Трофимова Т.И. Курс физики. М., 2002. – 542 с.
2. Савельев И.В. Курс общей физики. Кн.5. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. – М.: АСТ, 2001. – 368с.
3. Извозчиков Б.В., Таксами И.А. К вопросу о механизме рекомбинации в фоточувствительных слоях группы PbS // В кн. Физика электронно-дырочных переходов и полупроводниковых приборов. М. – 1969, С. 267–271.
4. Комиссаров А.Л. Исследование электрофизических свойств фоторезисторов на основе PbS: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. – 222 с.
5. Марков, В.Ф. К вопросу о механизме формирования химически осажденных пленок сульфидов металлов и твердых растворов на их основе // Вестник УГТУ – УПИ. Сер. химическая. – 2004. – № 14. – С. 126–134.
6. Маскаева, Л.Н. Гидрохимический синтез, структура и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{MexPb}_{1-x}\text{S}$ (Me – Zn, Cd, Cu, Ag): дис. ... д-ра хим. наук. – Екатеринбург, 2004. – 386 с.
7. Китаев, Г.А. Исследование процессов получения пленок халькогенидов в водных растворах, содержащих тио-, селеномочевину и селеносульфат натрия: дис. д-ра хим. наук. – Свердловск, 1971. – 431 с.

References

1. Trofimova T.I. Kurs fiziki. M., 2002. – 542 s.
2. Savel'yev I.V. Kurs obshchey fiziki. Kn.5. Kvantovaya optika. Atomnaya fizika. Fizika tverdogo tela. Fizika atomnogo yadra i elementarnykh chastits. – M.: AST, 2001. – 368s.
3. Izvozchikov B.V., Taksami I.A. K voprosu o mekhanizme rekombinatsii v fotochuvstvitel'nykh sloyakh gruppy PbS // V kn. Fizika elektronno-dyrochnykh perekhodov i poluprovodnikovyykh priborov. M., – 1969, S. 267–271.
4. Komissarov A.L. Issledovanie elektrofizicheskikh svoystv fotorezistorov na osnove PbS: dis. ... kand. tekhn. nauk. M., 2011. – 222 s.
5. Markov, V.F. K voprosu o mekhanizme formirovaniya khimicheskii osazhdennykh plenok sul'fidov metallov i tverdykh rastvorov na ikh osnove // Vestnik UGTU – UPI. Ser. khimicheskaya. – 2004. – № 14. – S. 126–134.
6. Maskaeva, L.N. Hidrokhimicheskii sintez, struktura i svoystva plenok peresyshchennykh tverdykh rastvorov zameshcheniya $\text{MexPb}_{1-x}\text{S}$ (Me – Zn, Cd, Cu, Ag): dis. ... d-ra khim. nauk. – Ekaterinburg, 2004. – 386 s.
7. Kitaev, G.A. Issledovanie protsessov polucheniya plenok khal'kogenidov v vodnykh rastvorakh, soderzhashchikh tio-, selenomochevinu i selenosul'fat natriya: dis. d-ra khim. nauk. – Sverdlovsk, 1971. – 431 s.