

*Н. ЛУКЪЯНЧИКОВА, Э. МЕЛЛИКОВ,  
А. НИКИТИН, Я. ХИЙЕ, Н. ИЛЬИНА, Т. ВАРЕМА,  
Н. ДЕХТЯРУК, О. ЕВДОКИМОВ, П. КУКК*

## МИКРОФОТОДЕТЕКТОРЫ НА ОСНОВЕ ЗЕРЕН УЗКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СОЕДИНЕНИЙ $A^{IV}B^{VI}$

### 1. Введение

Микроминиатюризация полупроводниковых устройств представляет собой одну из основных задач полупроводниковой техники и технологии. В связи с успехами в создании эффективных полупроводниковых светодиодов и инжекционных лазеров, а также в разработке волоконно-оптических линий связи проблема микроминиатюризации стала актуальной и для полупроводниковых приемников излучения.

В настоящее время полупроводниковые фотоприемники изготавливаются на основе либо крупных монокристаллов, либо много- и поликристаллических слоев и пленок [1]. При этом для получения фотоприемников малых размеров чаще всего применяется резка и шлифовка или фотолитография. Оба способа весьма трудоемки и могут привести к значительным потерям материала. Кроме того, в полученных таким образом микроминиатюрных фотоприемниках может наблюдаться значительный разброс параметров, обусловленный неоднородностями исходного материала. Особенно это касается соединений  $A^{IV}B^{VI}$ , поскольку в этих широко используемых для разработки фотодетекторов материалах условия для возникновения неоднородностей весьма благоприятны.

Вместе с тем возможен и другой способ получения микроминиатюрных фотоприемников — для их изготовления можно использовать зерна узкодисперсных полупроводниковых порошков, которые состоят из близких по форме и размерам зерен.

Среди них наиболее перспективными являются порошки сульфида и селенида кадмия, состоящие из монокристаллических зерен [2].

Действительно, зерна этих порошков обладают рядом особенностей, весьма важных и благоприятных с точки зрения возможности создания на их основе фотодиодов и фоторезисторов, а именно: 1) зерна весьма совершенны в структурном отношении; 2) возможно получение как низкоомных ( $\rho = 10^{-2}$  Ом·см), так и высокоомных ( $\rho = 10^{10}$  Ом·см) зерен; 3) в процессе предварительных исследований ряда физических параметров зерен (сопротивления, fotocувствительности, омичности индиевых контактов к зернам) обнаружено, что отклонения этих параметров для отдельных зерен от их средних значений невелики.

Настоящая работа посвящена разработке высокочувствительных микрофотодетекторов на основе монокристаллических зерен узкодисперсных порошков сульфида и селенида кадмия. Основное внимание в работе уделено диодным гетероструктурам ввиду известных их достоинств с точки зрения создания на их основе фотодетекторов [3, 4]. Следует также подчеркнуть, что задача повышения fotocувствительности



микрофотодетекторов становится особенно важной в связи с малыми величинами световых потоков, попадающих на светочувствительную площадку из-за ее малости. Поэтому основной нашей целью было исследование возможности получения микрофотодиодов с параметрами, близкими к максимально возможным.

## 2. Образцы и особенности экспериментальной методики

В конструкциях исследованных фотодетекторных структур использовались отдельные зерна сульфида и селенида кадмия (рис. 1), причем как низкоомные зерна, легированные хлором, так и высокоомные зерна, легированные хлором и медью. Диаметр зерна варьировал в пределах 150—400 мкм. Исследовались гетероструктуры двух типов. Образцы первого типа (рис. 1, а) изготавливались следующим образом. На протравленную в азотной кислоте медную подложку 6 осаждением в вакууме наносился слой индия 5 толщиной 20—30 мкм, на который затем помещали зерно 1. Формирование омического контакта и укрепление зерна в слое индия проводилось путем кратковременного (10 мин) прогрева в вакууме ( $10^{-2}$  Па) при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Далее структура покрывалась изолирующим лаком 4, после затвердевания которого верхняя часть зерна освобождалась от слоя лака путем шлифовки на шлифополотне с размером зерен абразива 5—10 мкм. Проводились полировка верхней части зерна (размер зерен абразива  $\sim 1$  мкм) либо в воде, либо в растворах щелочи (KOH) или минеральной кислоты (HCl), а также электрохимическое травление в  $\text{HNO}_3$ . Затем верхняя часть зерна покрывалась слоем  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  или  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  для зерен CdS и CdSe соответственно. Слой халькогенида меди 2 получался либо химическим методом, либо осаждением в вакууме. При использовании химического метода предварительно протравленная в минеральной кислоте поверхность зерна приводилась в соприкосновение с горячим ( $95\text{--}98^\circ$ ) насыщенным раствором  $\text{CuCl}$ . Реакция проводилась в течение 15—45 с, а затем на промытые и высушенные образцы осаждением в вакууме наносился тонкий (до 0,1 мкм) слой меди. Далее, независимо от того, каким способом получен слой халькогенида меди, образцы подвергались термообработке при температуре  $\sim 230^\circ$  на воздухе в течение 10—20 мин. Наконец, на полученную таким образом структуру наносился верхний полупрозрачный электрод 3, представляющий собой тонкий слой меди или золота.

В образцах второго типа (рис. 1, б) для создания выпрямляющего контакта вместо слоя халькогенида меди использовался электролит (например, однонормальный раствор  $\text{KCl}$ ) [5].

На структурах обоих типов измерялись спектры фототока короткого замыкания, вольтовая и пороговая чувствительность, а также инерцион-

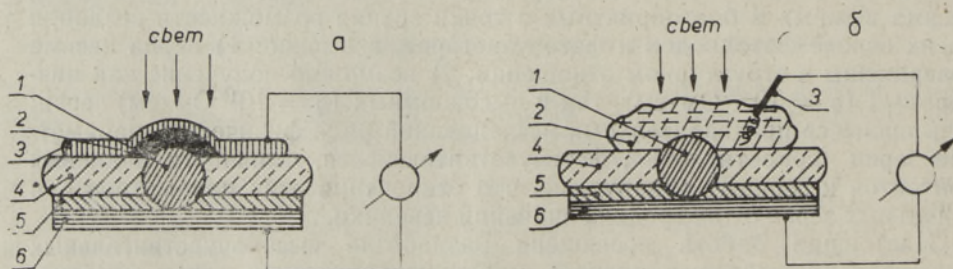


Рис. 1. Конструкции исследованных микрофотодетекторов первого (а) и второго (б) типов. 1 — зерно халькогенида кадмия, 2 — слой халькогенида меди (а) или электролита (б), 3 — полупрозрачный слой Au или Cu (а) или платиновая проволока (б), 4 — изолирующая прослойка, 5 — слой индия, 6 — медная подложка.



ность и эквивалентное дифференциальное сопротивление. Измерения проводились в широком диапазоне интенсивностей ( $L = 10^{12} - 10^{16}$  квант  $\cdot$  с $^{-1}$   $\cdot$  см $^{-2}$ ) и длин волн ( $\lambda = 0,45 - 1,1$  мкм) монохроматического света. При оценке инерционности использовались прямоугольные импульсы света, получаемые путем механической модуляции (длительность импульсов — 500—600 мкс, длительность фронтов — менее 100 мкс).

Пороговая чувствительность измерялась в диапазоне частот 20 Гц — 10 кГц [5]. Импеданс диодов определялся с помощью моста Tesla M-406.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

**1. Фотодиодные структуры.** Исследования фотоэлектрических характеристик монокристаллических гетерофотодиодов показали, что при соблюдении оптимальной технологии их получения такие фотодиоды обладают высокими фотоэлектрическими параметрами. Оказалось, что форма спектров fotocувствительности диодов зависит как от материала и легированности зерен, так и от технологических режимов получения гетероперехода.

Спектральные характеристики диодов, полученных на высокоомных зернах сульфида кадмия (CdS : Cl : Cu), приведены на рис. 2, *а* и *б*. Случаи *а* и *б* отличаются тем, что в первом случае химическая реакция образования сульфида меди происходила в течение 20 с на поверхности зерна, предварительно подвергнутой электрохимическому травлению (партия № 20), а в случае *б* — в течение 45 с на поверхности зерна, потравленной в HCl (партия № 16). Из рис. 2 видно, что в первом слу-

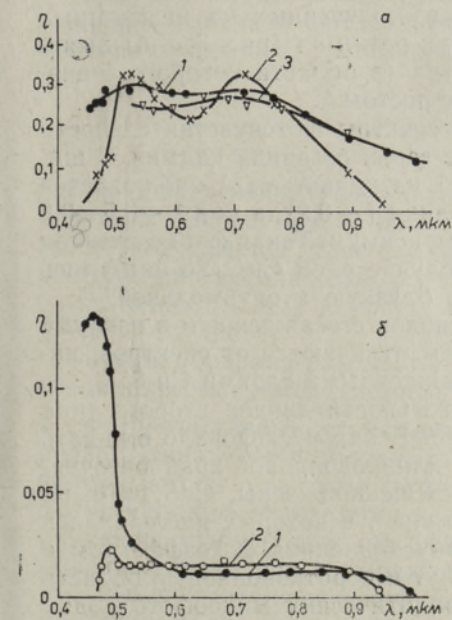


Рис. 2. Спектр fotocувствительности монокристаллических гетерофотодиодов, изготовленных на основе высокоомных зерен сульфида кадмия при различных технологических режимах: *а* — образцы партии № 20, *б* — образцы партии № 16.

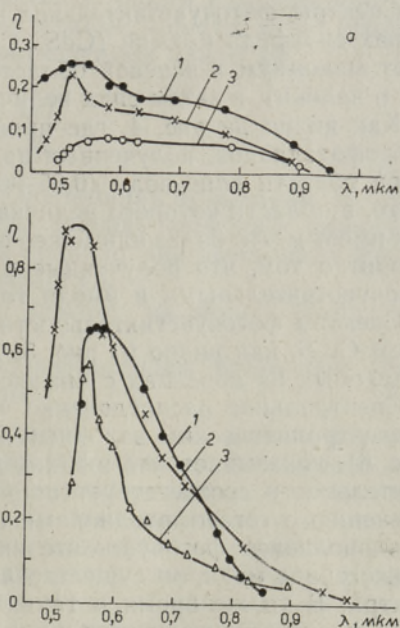


Рис. 3. Спектр fotocувствительности монокристаллических гетерофотодиодов, изготовленных на основе низкоомных зерен сульфида кадмия при различных технологических режимах: *а* — образцы партии № 20, *б* — образцы партии № 16.



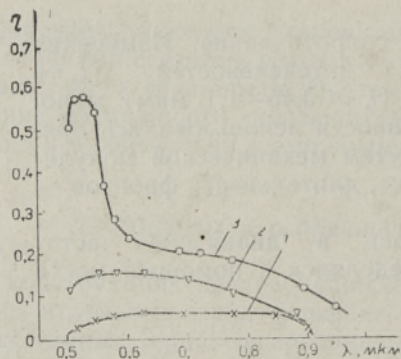


Рис. 4. Спектры фоточувствительности монокристаллических гетерофотодиодов, изготовленных на основе зерен селенида кадмия: 1 и 2 — низкоомные зерна, 3 — высокоомные зерна.

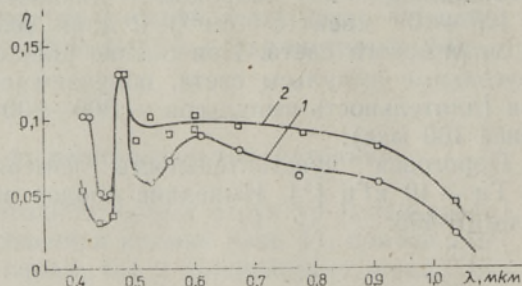


Рис. 5. Спектры фоточувствительности монокристаллических гетерофотодиодов, изготовленных на основе низкоомных зерен сульфида кадмия с осажденным на них в вакууме слоем  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Толщина пленки сульфида меди(II) у образца 2 (кривая 2) имеет большую толщину, чем у образца 1 (1).

чае величина коэффициента собирания фотодиода  $\eta$  ( $\eta = i_{\text{ф}}/eLs$ , где  $i_{\text{ф}}$  — фототок,  $e$  — заряд электрона,  $s$  — освещаемая площадь) в широком интервале длин волн (0,5—0,8 мкм) слабо зависит от  $\lambda$  и достигает весьма высоких значений ( $\sim 0,3$ ). Во втором случае спектр  $\eta(\lambda)$  плоский в диапазоне 0,55—0,8 мкм, причем соответствующие значения  $\eta$  невелики ( $\sim 0,01$ ). При  $\lambda < 0,55$  мкм наблюдается резкий максимум, в области которого  $\eta$  может достигать довольно больших значений ( $\sim 0,15$ ). Описанную форму спектра можно объяснить малой толщиной фоточувствительного слоя  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ .

Спектры фоточувствительности диодов, полученных на низкоомных зернах сульфида кадмия ( $\text{CdS} : \text{Cl}$ ) в двух режимах (рис. 3, а, б) выявляют максимум в зеленой области спектра (в области которого значения  $\eta$  велики), а затем спад величины  $\eta$  с ростом  $\lambda$ .

Как видно из рис. 4, где приведены спектры фоточувствительности гетерофотодиодов, полученных на основе зерен селенида кадмия, в широкой области длин волн (0,65—0,9 мкм) на кривых  $\eta(\lambda)$  наблюдается плато, в области которого величины  $\eta$  велики ( $\sim 0,2$ ), а при  $\lambda \sim 0,5$ —0,6 мкм имеет место более или менее резкий максимум. Такая форма спектра говорит о том, что полученные в этом случае слои  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  оказались фоточувствительными и имели толщину, близкую к оптимальной.

Спектры фоточувствительности фотодиодов с осажденным в вакууме слоем  $\text{Cu}_2\text{S}$ , как видно из рис. 5, мало чем отличаются от спектров, наблюдаемых на образцах с химически осажденными слоями  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Спектральное распределение чувствительности диодов второго типа (с электролитическим запирающим контактом), как и следовало ожидать (рис. 6), показывает, что в таких диодах длинноволновая край фоточувствительности соответствует ширине запрещенной зоны  $\text{CdS}$ , т. е. по сравнению с гетерофотодиодами первого типа, в которых наблюдалась длинноволновая фоточувствительность, обусловленная фотоэффектом в халькогениде меди, он существенно сдвинут в коротковолновую область спектра. В то же время в таких электролитических микрофотодиодах спада фоточувствительности в коротковолновой части спектра не наблюдается даже при  $\lambda = 0,4$  мкм. Таким образом, микрофотодиоды на основе контакта зерна с электролитом являются эффективными коротковолновыми фотоприемниками.

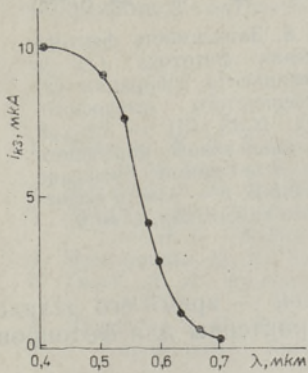
Зависимость фототока короткого замыкания от интенсивности падающего излучения оказалась линейной в широком (несколько поряд-



Пороговая чувствительность и темновые сопротивления для монозернистых гетерофотодиодов ( $\lambda = 0,8$  мкм)

Номер образца	$P_{\text{пор}}, \text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$	$R_0, \text{Ом}$
20-1-1	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^7$
20-1-5	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^6$
20-2-3	$4,4 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^7$
20-2-4	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$9,5 \cdot 10^7$
20-3-2	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$9,2 \cdot 10^6$
20-3-6	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^6$
16-1-6	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^7$
16-3-3	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^7$

Рис. 6. Спектр fotocувствительности монозернистого фотодиода с электролитическим запорным контактом (диоды второго типа).



ков) диапазоне изменений  $L$ : динамический диапазон выходного тока фотодиодов составлял несколько десятков децибел.

При оценке инерционности фотодиодов оказалось, что импульсы фототока, возникающие при освещении прямоугольными импульсами света с длительностью фронтов менее 100 мкс также имеют прямоугольную форму, т. е. инерционность фототока оказалась не хуже, чем  $10^{-4}$  с.

Величина предельной пороговой чувствительности  $P_{\text{пор}}$  для фотодиодов, работающих в фотовольтаическом режиме, определяется коэффициентом сбора  $\eta$  и темновым сопротивлением диода  $R_0$

$$P_{\text{пор}} = \frac{h\nu}{e\eta} \sqrt{\frac{4kT}{R_0}}, \quad (1)$$

где  $h\nu$  — энергия светового кванта,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Типичные для исследованных диодов величины приведены выше. Что касается значений  $R_0$ , то как правило, они превышали  $10^6$  Ом, достигая иногда значений, больших, чем  $10^8$  Ом.

Величины  $P_{\text{пор}}$  могут быть очень малыми (табл. 1) ( $\sim 10^{-13}$  Вт·Гц $^{-1/2}$ ).

Таким образом, разработанные микрофотодиоды позволяют детектировать весьма малые световые сигналы.

**2. Фоторезистивные структуры.** Оказалось, что на основе структур первого типа можно получить не только эффективные фотодиоды, но и фоторезисторы с высокой fotocувствительностью. Для получения таких фоторезисторов необходимо исключить из технологического цикла операцию термообработки (см. выше). Полученные таким образом образцы обладают очень слабо выраженными диодными свойствами — коэффициент выпрямления и величины  $\eta$  у них очень незначительные. Вместе с тем они обладают весьма высокими сопротивлениями, которые значительно превышают сопротивления исходных зерен, особенно в случае, когда последние брались низкоомными. Было обнаружено, что величины  $\eta$  существенно возрастают при приложении к таким структурам прямого смещения. Изучение этого явления показало, что оно обусловлено фотопроводимостью базовых областей структуры. Об этом свидетельствовали следующие факты:



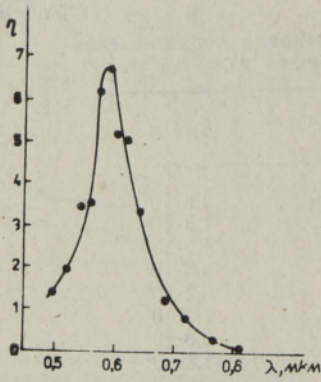


Рис. 7. Зависимость фактора усиления фототока от длины волны падающего света, измеренная при смещении  $U = 0,1$  В на монозернистом фоторезисторе.

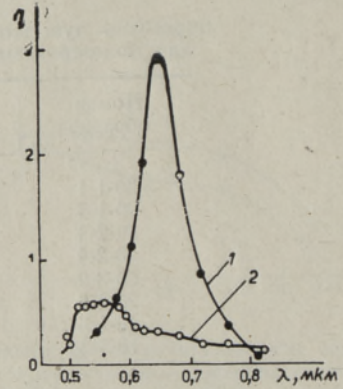


Рис. 8. Зависимость фактора усиления фототока (1) и коэффициента сбора (2) монозернистого гетерофотодиода ( $\text{CdS}:\text{Cl}$ ) —  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  от длины волны падающего света: 1 — прямое смещение  $U = 0,1$  В, 2 — режим короткого замыкания,  $U = 0$ .

а) наблюдаемый фототок весьма инерционен — время его релаксации  $\tau$  составляет  $\sim 10^{-2}$  с; именно такие  $\tau$  характерны для фотопроводимости  $\text{CdS}$  [6];

б) величина  $\eta = \eta_{\text{фр}} i_{\text{ф}} / eLs$  линейно растет с ростом приложенного смещения  $U$ , причем наблюдаемые значения  $\eta_{\text{фр}}$  по порядку величины совпадают с т. н. фактором усиления фототока в фотопроводящем сульфиде кадмия, равным

$$G = \frac{\tau \mu U}{l^2}, \quad (2)$$

где  $\mu$  — подвижность основных носителей, равная для  $\text{CdS}$   $10\text{--}100 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $\tau$  — время их жизни,  $l$  — расстояние между электродами (в нашем случае диаметр зерна). Подставляя в (2)  $\tau = 10^{-2}$  с,  $l = 3 \cdot 10^{-2}$  см,  $U = 0,1$  В,  $\mu = (10\text{--}100) \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , получим  $G = 10\text{--}100$ . В табл. 2 приведены значения  $\eta_{\text{фр}}$  для ряда исследованных образцов, откуда видно, что величина  $\eta_{\text{фр}}$  колеблется именно в пределах, полученных для  $G$ .

На рис. 7 приведена зависимость  $\eta_{\text{фр}}$  от  $\lambda$ , типичная для рассматриваемых фоторезистивных структур. Видно, что кривая  $\eta_{\text{фр}}(\lambda)$  имеет максимум при  $\lambda = 0,55\text{--}0,65$  мкм.

Можно полагать, что обнаруженные фоторезистивные свойства структур обусловлены тем, что в процессе их изготовления происходит существенное легирование зерен медью. Действительно, вследствие такого легирования темновое сопротивление сильно увеличивается, а фоторези-

Таблица 2

Величины  $\eta_{\text{фр}}$  для ряда монозернистых фоторезисторов

	Номер образца							
	1-4	1-5	1-6	2-2	2-3	2-4	2-6	3-3
$\eta_{\text{фр}}$	$10^3$	30	300	13	0,3	10	30	20



стивные эффекты отражают особенности уменьшения этого сопротивления под воздействием освещения.

Заметим, что иногда эффекты, связанные с фотопроводимостью зерен, наблюдались и в гетерофотодиодах (ср. кривые 1 и 2 на рис. 8).

### Выводы

1. Показано, что на основе монокристаллических зерен узкодисперсных порошков сульфида и селенида кадмия могут быть получены микрофотодетекторы с весьма высокими фотоэлектрическими параметрами, работающие в различных областях спектра падающего излучения.
2. Разработана технология, обеспечивающая получение монозернистых микрофотодетекторов с оптимальными характеристиками.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж. И. В кн.: Физика сегодня и завтра (прогнозы науки) (Под ред. акад. В. М. Тучкевича). Л., «Наука», 1973, 61—89.
2. Мелликов Э. Я., Хийе Я. В. ЖНХ, 26, вып. 9, 2304 (1981).
3. Лукъянчикова Н. Б., Солганик Б. Д., Шейнкман М. К., Алферов Ж. И., Протасов И. И., Трофим В. Г. ФТП, 6, 2235 (1972).
4. Электроника, 51, № 13, 7 (1978).
5. Тягай В. А., Колбасов Г. Я., Лукъянчикова Н. Б., Солганик Б. Д. ФТП, 6, 248 (1972).
6. Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в полупроводниках. Киев, «Наукова думка», 1981.

Институт полупроводников  
Академии наук Украинской ССР  
Таллинский политехнический институт  
Научно-производственное объединение  
«Квант» (г. Москва)

N. LUKJANTSIKOVA, E. MELLIKOV, A. NIKITIN, J. HIE,  
N. ILJINA, T. VAREMA, N. DEHTJARUK, O. JEVDOKIMOV, P. KUKK

### MIKROFOTODETEKTORID A<sup>II</sup>V<sup>VI</sup>-TÜÜPI ÜHENDITE MONODISPERSSETE PULBRITERADE BAASIL

On uuritud monodisperse kaadmiumsulfiidi ja -seleniidi monokristalseid pulbriteri ning vask(I)sulfiidi heterosiirdeid sisaldavaid mikrofotodetektoreid.

Struktuuride kaadmiumsulfiid—vask(I)sulfiid lävitundlikkus on kuni  $10^{-13}$  W·Hz<sup>-1/2</sup>, fotoresistorite kordsus  $10^7$  ning elemendi takistus (valgustustugevusel 200 lx)  $10^4$  Ω. Fototundlikkuse spektraalmaksimum asub piirkonnas 0,55—0,65 μm.

N. LUKYANCHIKOVA, E. MELLIKOV, A. NIKITIN, J. HIE, N. ILYINA,  
T. VAREMA, N. DEHTYARUK, O. YEVDOKIMOV, P. KUKK

### MICROPHOTODETECTORS ON THE BASIS OF MONODISPERSE GRAIN POWDERS OF A<sup>II</sup>V<sup>VI</sup> COMPOUNDS

This work is devoted to the method of preparation of the microphotodetectors on the basis of cadmium sulfide and selenide monocrystalline grain powders and their heterostructures with copper (I) sulfide. The threshold photosensitivity is about  $10^{-13}$  W·Hz<sup>-1/2</sup>. At light intensity 200 lx resistance of one single crystal is from 5 kΩ to 1 MΩ and at dark  $10^9$ — $10^{12}$  Ω. Spectral response maximum lies at 0.55—0.65 μm.