

# ФОТОДЕТЕКТОРЫ ДИАПАЗОНА 0.2-3.8 мкм НА ОСНОВЕ СВЕРХЧИСТЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА PbS и CdPbS

Мухамедьяров Р.Д.<sup>1</sup>, Мирошникова И.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «ИЦ Уралсемикондактор», Екатеринбург, e-mail: [rauelle.m@gmail.com](mailto:rauelle.m@gmail.com);

<sup>2</sup> НИУ МЭИ, Москва, e-mail: [MiroshnikovaIN@mpei.ru](mailto:MiroshnikovaIN@mpei.ru)

## Аннотация

*Представлены параметры фотодетекторов на основе пленок PbS и CdPbS, отличающихся высоким быстродействием и широкой спектральной характеристикой чувствительности. Управление свойствами бескислородных пленок позволяет создать на их основе свыше 15 вариантов фотодетекторов с высокостабильными параметрами и сроком службы более 20 лет, в том числе для детектирования импульсов 10-300 наносекунд.*

*Ключевые термины: фотодетектор, тонкая пленка, сульфид свинца, сверхчистый полупроводник, параметры фотодетекторов, ультрафиолет, контроль лазерных импульсов, высокая стабильность, срок службы*

Фотодетектор на основе пленок сульфида свинца (фоторезистор PbS) самый распространенный в Мире ИК-сенсор научного, промышленного и военного назначения с 1937 года после кремниевых фотодиодов. Во всем Мире не менее 65 исследовательских центров разрабатывают и производят пленочные поликристаллические фотодетекторы PbS, см. обзоры от ФГУП «НПО Орион» (г. Москва). У всех исследовательских центров микрокристаллы PbS в пленке изначально содержат избыток свинца (Pb) на уровне 10-3 % по сравнению с серой (S). Для получения фотопроводимости пленки, то есть полупроводниковых свойств, избыток Pb компенсируется введением кислорода. Существуют сотни таких патентов получения фоточувствительности в нестехиометрической пленке PbS.

В ООО «ИЦ Уралсемикондактор» удалось впервые в Мире получить пленки CdPbS и PbS, чистота и стехиометрия микрокристаллов в которых улучшена в 100 тысяч раз по сравнению с аналогами! Введение кислорода больше не требуется, появляется возможность легирования и управления свойствами этих полупроводников, как это делается, например для кремния.

При решении прикладной задачи, а именно создание быстродействующего фотодетектора для полосы пропускания атмосферы 2.1-2.4 мкм на базе твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  нами было обнаружено образование целого ряда сверхструктурных полупроводниковых соединений в условиях химического синтеза-осаждения пленки в водной среде. Микрокристаллы соединения являются полностью упорядоченной фазой твердого раствора [1-3]. Эти соединения помимо «идеальной» чистоты и стехиометрии отличаются от аналогов, химически осажденных пленок PbS, малой постоянной времени: 20-50 мкс вместо 150-300 мкс. Это оказалось очень важным для создания быстродействующих фотодетекторов и фотоприемных устройств для аэрокосмической аппаратуры с числом каналов 4-64.

Далее целенаправленно была решена задача синтеза особочистой пленки PbS. Управление свойствами этой базовой пленки позволяет получить для фотодетекторов PbS заданные значения постоянной времени из интервала 5-70 мкс при 295К. При термоэлектрическом охлаждении до минус 60 °С можно получить заданные значения постоянной времени из интервала 25-2000 мкс.

Термоэлектрическое охлаждение позволяет получить максимально достижимые для фотодетекторов типа PbS вольтовую фоточувствительность и обнаружительную способность.

Характеристики спектральной фоточувствительности для ряда соединений приведены на рис. 1. Изменение состава пленки приводит к возможности получать управление спектральными характеристиками. Причем наблюдается авто стабилизация состава для выбранного режима осаждения пленки. Здесь важен момент, если мы берем соединение  $Cd_1Pb_{15}S_{16}$ , то в нем нет ни самого PbS ни  $Cd_1Pb_{31}S_{32}$  на уровне  $10^{-10}$ , и поэтому нет никакого хвоста фотопроводимости. Но более широкозонные соединения типа  $Cd_1Pb_7S_8$  и  $Cd_5Pb_{27}S_{32}$  могут присутствовать. Это позволяет создать варизонную многослойную структуру с улучшенной фоточувствительностью как в видимом, так в УФ диапазоне вплоть до 200 нанометров. Характеристика фоточувствительности для двухслойной пленки приведена на рис.2.

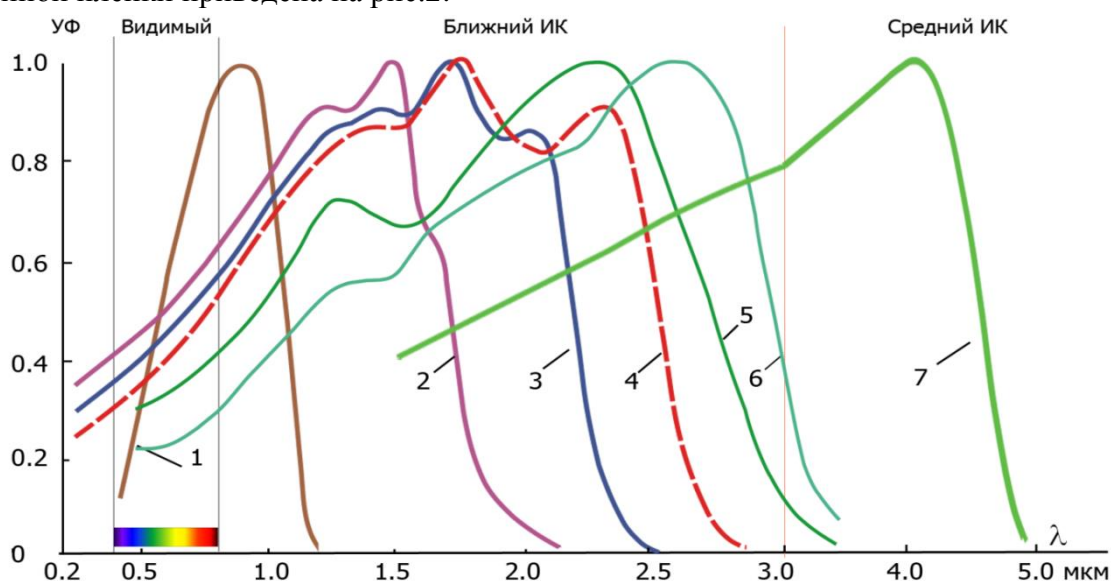


Рис.1 Относительная спектральная характеристика фотопроводимости особоचितых пленок: 1-Si ФД, 2- $Cd_1Pb_7S_8$ , 3- $Cd_1Pb_{15}S_{16}$ , 4- $Cd_1Pb_{31}S_{32}$ , 5,6 -PbS( $h=0.38$ ;  $0.7\mu\text{км}$ ), 7-PbSe

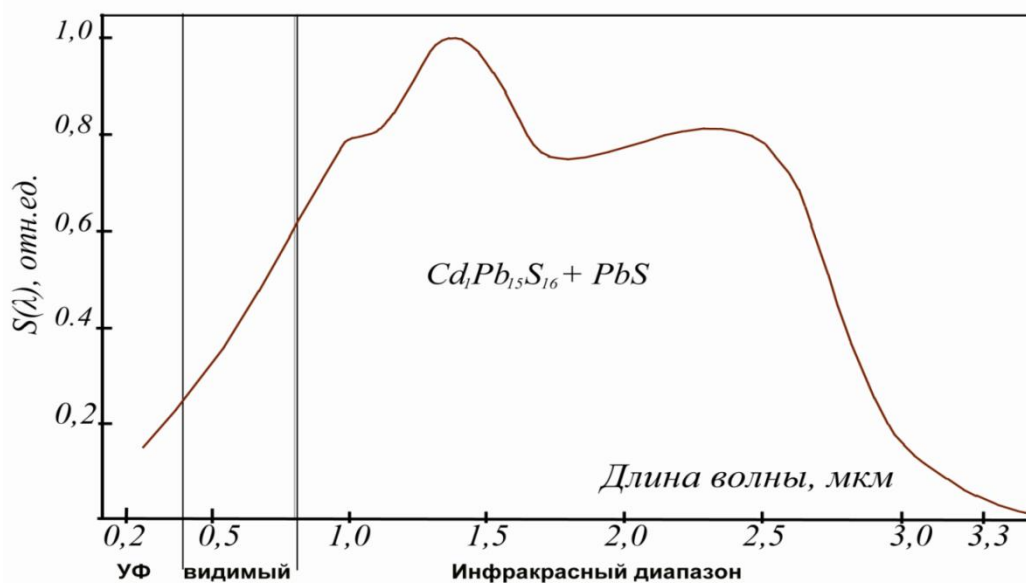


Рис.2 Относительная спектральная характеристика фотопроводимости для двухслойных пленок:  $Cd_xPb_{1-x}S - PbS$

В отличие от кремния, в поликристаллической пленке PbS отсутствует поверхностная рекомбинация, поэтому во всем диапазоне чувствительности фоторезистор работает как квантовый счетчик. Это означает, что если у нас максимум фоточувствительности находится в 2.5 мкм, то для длины волны в 0.25 мкм в УФ области фотосигнал уменьшится в 10 раз, так как на одну и ту же энергию излучения число квантов в УФ уменьшится тоже в 10 раз. Поэтому пленки сверхчистого PbS и без добавки кадмия обладают более широким спектром фотопроводимости, от ИК - 3,5 мкм до УФ - 0.2 мкм при 295 К. Спад чувствительности в УФ по сравнению с видимой областью у него в 1.7 раза меньше, чем у специализированного УФ Si-фотодиода ФД288Б.

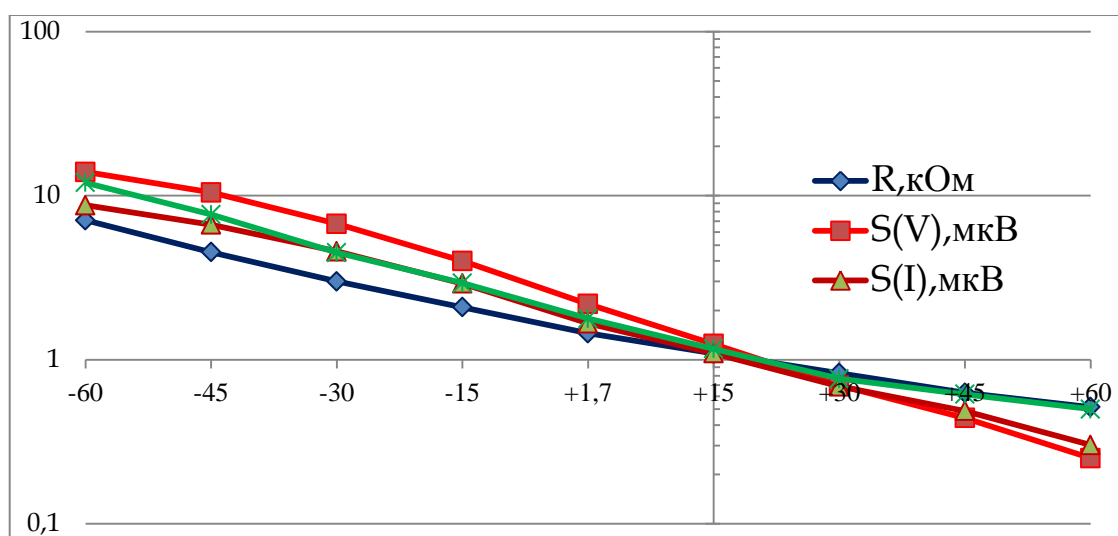


Рис.3. Зависимость параметров ФД-PbS №417/1 (6-72 мкс) от температуры,  $A=2 \times 2$  мм,  $R=140$  кОм,  $S(V)=215$  мкВ/Вт,  $S(I)=480$  мкА/Вт,  $\tau=6$  мкс для 295 К, частота модуляции 1000 Гц для излучения АЧТ-573 К. Искажение фотосигналов ниже минус 40 °С.

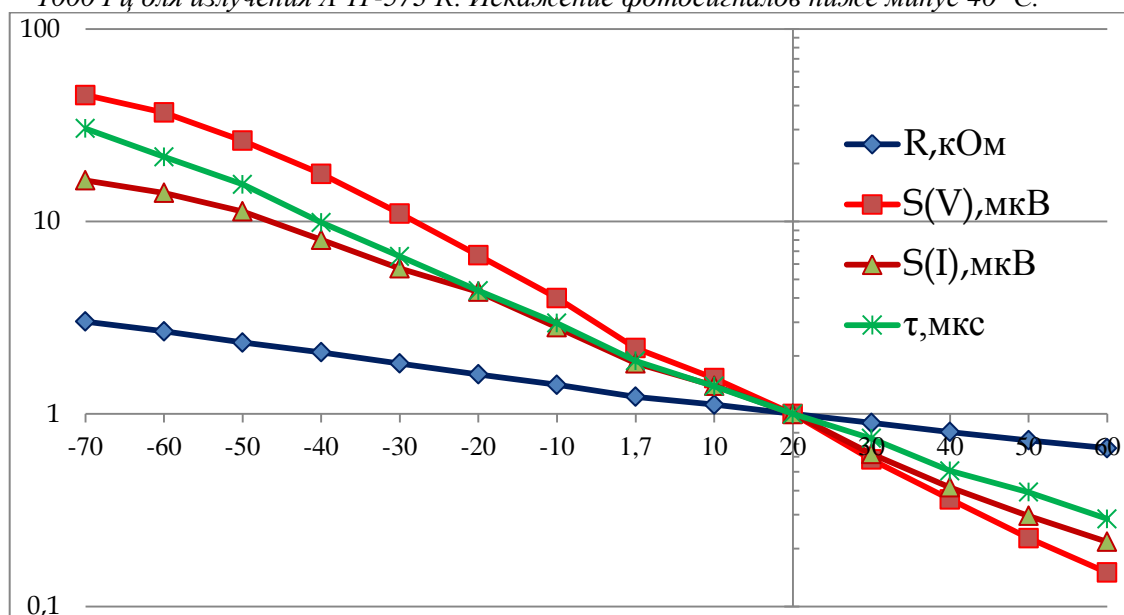


Рис.4 Зависимость параметров ФД-PbS №180/3 (80-1710 мкс) от температуры,  $A=2 \times 2$  мм,  $R=43$  кОм,  $S(V)=1500$  мкВ/Вт,  $S(I)=7100$  мкА/Вт,  $\tau=80$  мкс для 295К, частота модуляции 100Гц для излучения АЧТ-573К. Искажение фотосигналов ниже минус 40 °С

Что же касается ИК области, то уже при толщине пленки в 0.7 мкм мы получаем спектральную кривую фотопроводимости, более сдвинутую в длинноволновую область по сравнению

с данными другими производителями ФД PbS [4, 5]. На рис.1 видно, что максимум спектральной кривой находится в 2.65мкм, а уровень чувствительности в 3.0мкм составляет 40% от максимума.

Таким образом, мы имеем порядка 15 вариантов фотодетекторов в системе полупроводников CdS-PbS с учетом выбора нужной области спектра fotocувствительности и постоянной времени. Также мы предлагаем Заказчикам фотодетекторы на основе PbSe для диапазона 1-5мкм.

Фоторезисторы на основе сверхчистых пленок PbS отличаются от аналогов более низким (в 5-20 раз) темновым сопротивлением, как при комнатной температуре, так и при охлаждении до минус 70 °С (см рис. 3 и 4), что является важным для уменьшения наведенных электромагнитных помех.

Темновые сопротивления для фотодетекторов (ФД) PbS с постоянной времени 50-80 мкс при 295 К находятся в интервале 40-100 кОм на квадрат. На рис. 4 видно, что при минус 70 °С (203К) это сопротивление растет в три раза и составляет всего 130кОм. При этом токовая чувствительность  $S(I)$  для этого типа ФД равна 0.4-0.6 А/Вт, что позволяет при необходимости подключать наш сенсор к кабелю длиной до 3 м без вынесенного предусилителя. Как хорошо видно из рисунка эта токовая чувствительность  $S(I)$  при минус 50 °С достигает значения уже 6 А/Вт. Вольтовая чувствительность  $S(V)$  растет при охлаждении до минус 50 °С в 20 раз, оставляя по этому параметру аналоги далеко позади. Такая высокая  $S(V)$  исключает необходимость использовать каналные предусилители для наших охлаждаемых многоэлементных ФД. Рост  $S(V)$  обеспечивается ростом постоянной времени, которая увеличивается почти до 2000 мкс, что аналогично известным ФД PbS.

Фотосигналы измерены по излучению АЧТ-573К во всем диапазоне температур с резистором нагрузки в 60% от темнового сопротивления при 293К для напряжения смещения 24В. Частоты модуляции приведены в подписях к рисункам. Фотосигнал  $S(I)$  в мкВ, пропорциональный фототоку снимается в схеме преобразователя ОУ(ток-напряжение) с резистором обратной связи в 100кОм. На нашем измерительном стенде «УФИ-3/УСК» излучатель АЧТ-573К с диафрагмой диаметром 9.0мм находится на расстоянии 245мм от плоскости измерения чипов. Постоянная времени ФД измеряется двух частотным методом на кварцовой сетке частот от 16Гц до 64кГц по излучению СИД АЛ107Б (0.95мкм). Температура чипов устанавливается 4 каскадным термоэлектрическим микрохолодильником, точность задания температуры и ее градуировки во всем диапазоне оценивается в пределах  $\pm 1.5$  °С.

Удельная обнаружительная способность ( $D^*$ ) на частоте модуляции 1000 Гц и длине волны 2.5 мкм для нашего ФД PbS ( $\tau=65$ мкс) при 295 составляет  $D^*(1000; 2.5)=(4-6)10^{10}$  см Вт<sup>-1</sup>Гц<sup>1/2</sup>. Это в 1.6 раза ниже мировых аналогов, но это связано повышением быстродействия нашего фотодетектора в 3-5 раз (у аналогов  $\tau=200-400$ мкс). А для ФД с  $\tau=8$  мкс естественно более низкое  $D^*(1000; 2.5)=(1.2-2.0) 10^{10}$  см Вт<sup>-1</sup>Гц<sup>1/2</sup>.

На рис. 3 приведены характеристики для нашего быстродействующего ФД PbS с постоянной времени 6 мкс при 293К. При минус 60 °С она растет до 72 мкс, но есть и другие образцы ФД, где  $\tau$  при минус 60 °С не превышает 30 мкс. Как хорошо видно из рис. 3 и 4, изменением температуры охлаждения можно выбирать необходимое быстродействие нашего сенсора. Согласно общим принципам фотопроводимости, чем выше быстродействие, тем меньше fotocувствительность.

До сих пор приводилась постоянная времени ФД для слабых фотосигналов. Наши ФД CdPbS могут работать непрерывно с мощными импульсами излучения в режиме оптрона. Так они использовались в оптическом датчике положения ротора бесщеточного электродвигателя при разработке бортового космического магнитофона. Уровень облученности фоторезистора составлял до 0.1 Вт/см<sup>2</sup> при температуре двигателя до +90 °С. А кратность изменения сопротивления датчика при засветке составляла 60-100 при фототоке до 80 мкА.

Наши быстродействующие фотодетекторы пригодны для наблюдения ФОРМЫ импульсов излучения длительностью от 15 мкс до 1-2 сек при облученности до 0.2 Вт/см<sup>2</sup>.

В то же время наши ФД CdPbS и PbS могут обнаруживать и измерять мощность ультра коротких импульсов длительностью до 20 наносекунд, а также измерять частоту их следования до 40 кГц. Минимальная длительность импульса и скорость нарастания фотосигнала ограничивается только выходным импедансом ФД и конструкции сенсора, а сами электроны фотопроводимости генерируются волной фотонов со скоростью менее одной наносекунды.

На рис. 5 приведены осциллограммы работы нашего фотодетектора ( $\tau=8\text{мкс}$ ) с импульсом излучения от СИД (0.65мкм) в 100-150 нс. Справа показан электрический импульс тока длительности в 100 нс и импульс после предусилителя с контрольного фотодиода ФД-256.

Передний фронт импульса фототока имеет большую (190 нс) длительность, чем 100нс, но это обусловлено инерционностью излучателя и самого ФД-256 с предусилителем.

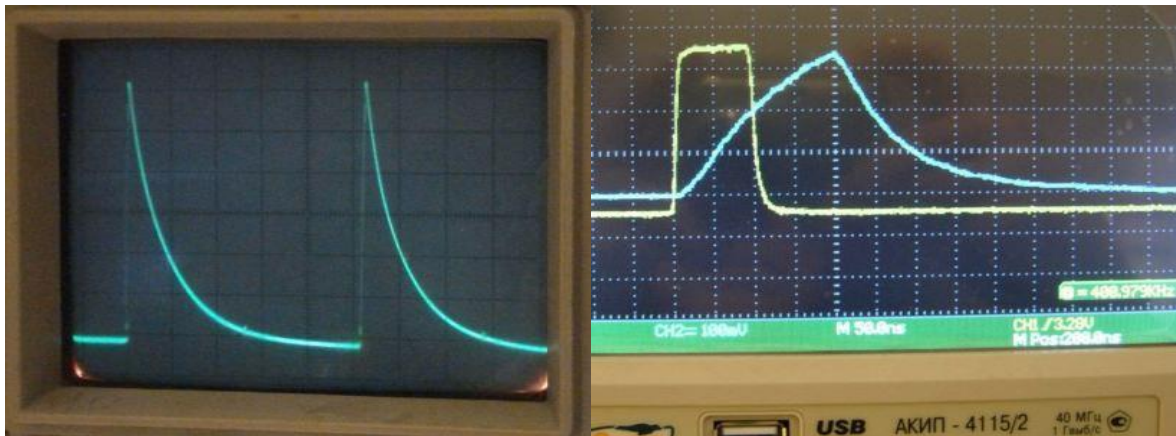


Рис. 5 Осциллограммы импульса излучения СИД-(0,65мкм) длительностью 150 наносекунд на фоторезисторе PbS ( $\tau = 8\text{мкс}$ ) слева и на Si-фотодиоде ФД-256 справа, частота повторения импульсов 40 кГц.

Из рисунка видно, что фоторезистор фиксирует импульс в 150 наносекунд. Далее идет спад импульса с постоянной времени 8 мкс (или 70 мкс при выборе другого фоторезистора). Инерционность самого фоторезистора PbS позволяет запоминать ультра короткий импульс, что сильно облегчает его обнаружение и упрощает систему обработки фотосигнала. Такой вариант включения ФД на двухслойном CdPbS- PbS позволяет создать надежный и стабильный сенсор низкой стоимости для контроля работы лазеров в диапазоне спектра излучения 0.2-3.4 мкм и носимый датчик защиты персонала от невидимого импульсного излучения.

Исследование морфологии поверхности fotocувствительных элементов (ФЧЭ) проводилось в НИУ МЭИ на кафедре электроники и наноэлектроники и в ИНМЭ РАН с помощью растрового электронного микроскопа VEGA11SBU фирмы Tescan и на электронно-ионном сканирующем микроскопе Helios NanoLab 650, а сравнительный анализ характеристик фотоприемников на установке K54.410 с источником излучения типа АЧТ с температурой 573К и на системе электрофизических измерений ASEC-03E (изготовитель – филиал ИРЭ РАН, г. Фрязино).

На рис. 6 представлена типичная структура пленки бескислородного PbS. На рис. 6 хорошо видны только полиэдрические микрокристаллы PbS, другие включения отсутствуют. Черные пятна – это просвечивает подложка ФЧЭ. Исследования подтвердили



стехиометрический состав пленок (ат. %: Pb – 51,02±0,99; S – 48,98±0,99), а исследования электрофизических параметров – высокие частотные свойства фотодетекторов на их основе.

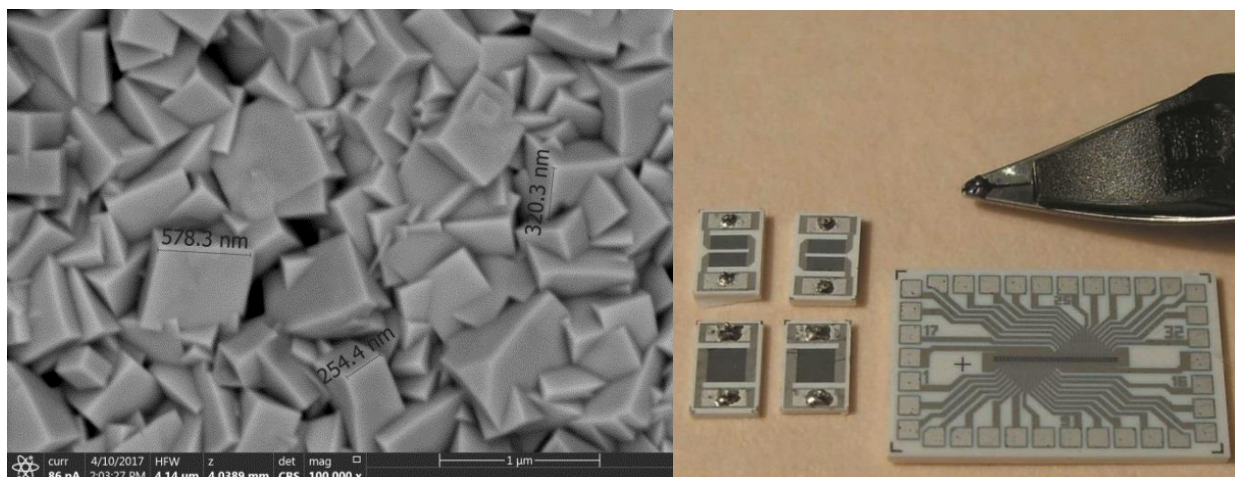


Рис. 6 Морфология типичного бескислородного ФЧЭ [6] слева, справа сами ФЧЭ.

Изготовлено по заказам более 3000 фотодетекторов. Это множество вариантов топологии ФД с размером чувствительной площадки от 0.05x 0.05 мм до 10x10мм, с числом элементов: 2, 4, 5, 10, 20, 32, 64. По стабильности параметров и сроку службы (свыше 20лет) наши фотодетекторы приближаются к кремниевым приборам и это при уменьшении себестоимости по сравнению с аналогами. Особенно перспективно изготовление многоэлементных фотодетекторов для широкого применения ввиду их низкой стоимости. Изготовлено также свыше 500 фотоприемных устройств и измерительных приборов, включая приборы для Энергетики, РосАтома и АэроКосмоса. Есть множество готовых решений для адаптации наших сенсоров к требованиям Заказчиков. Имеется 35 изобретений и свыше 30 НОУ-ХАУ по различным аспектам технологии изготовления этих структур.

### Список литературы

1. Мухамедьяров Р.Д., Стук В. И., Фаина Г.П., Китаев Г.А. Оптоэлектронные устройства на основе быстродействующих тонкопленочных фоторезисторов  $Cd_xPb_{1-x}S$ //Микроэлектронные устройства. – 1979. – Серия 10. – Вып. 3(15). – С.97-101.
2. Мухамедьяров Р.Д., Китаев Г.А.. Параметры полупроводниковых сверхструктурных соединений  $Cd_1Pb_{15}S_{16}$  и  $Cd_5Pb_{27}S_{32}$ //Письма в ЖТФ. - 1980. - Т 6. - Вып. 21. – С. 1330-1333.
3. Мухамедьяров Р.Д., Китаев Г.А., Маркова В.М., Стук В.И. Исследование кинетики роста полупроводниковых пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  при химическом осаждении из водного раствора// Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – № 10. – С. 1739-1744.
4. Mohamed, H.S.H. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb–S–O thin films synthesized via two different methods /H.S.H. Mohamed, M. Abdel-Hafiez, B.N. Miroshnikov, A.D. Barinov, I.N. Miroshnikova// J. Materials Science in Semiconductor Processing– 2014. –V. 27. –P. 725–732.
5. Комиссаров, А.Л. Спектральные и шумовые характеристики фоторезисторов на основе сульфида свинца/А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников // Вестник МЭИ. – 2010. – №4. – С. 57-62.
6. Мирошников Б.Н., Мирошникова И.Н., Попов А.И. Оптимизация параметров поликристаллических фоторезисторов на основе  $PbS$ ./ФТП (в печати).