

高阻光敏 CdS 膜的制备与性质

陈智勇 计荣才 赵焕卿 章志鸣

(复旦大学物理系)

摘要——采用真空蒸发工艺,用掺杂(Cu)敏化和 H₂S 热处理敏化两种制备方式获得了高阻光敏 CdS 膜,描述了 CdS 膜的性质及其与制备参数的关系。

一、引 言

我们采用真空热蒸发工艺制备 CdS 膜,这种方法的优点是容易获得大面积的均匀性良好的光导膜,但在高温下 CdS 容易分解,所以用常规热蒸发工艺很难制备出光敏性良好的 CdS 膜。热蒸发淀积膜中含有大量的 S 缺位,这种膜电阻率低、光敏性差。为补偿 S 缺位,人们采用了很多方法,主要有反应溅射法^[1]、CdS 加 S 共蒸法^[2,3]、CdS 膜在 H₂S 气氛中热处理法^[4]和 CdS 掺杂^[5]等,但在工艺上都有一定的难度。我们根据实验室的现有条件,对 CdS 膜进行了掺 Cu 和 H₂S 热处理两种敏化方法,都取得了较好的结果。

二、CdS 的掺 Cu 处理

热蒸发法获得的 CdS 膜存在大量 S 缺位,这种 S 缺位起施主作用,因此,选择的掺杂物质必须能在 CdS 中产生受主能级,以补偿 S 缺位产生的施主能级。Cu 在 CuS 中可起受主作用,掺 Cu 除能提高 CdS 的电阻率外,还能起光敏中心的作用,可明显提高 CdS 光敏性。

采用分层热蒸发工艺在 CdS 中掺 Cu,如图 1 所示。在钟罩中设置 CdS 和 Cu 两个蒸发源,依次在 CdS 膜中夹蒸一层或数层 Cu 膜,从而得到含 Cu 的 CdS 膜,这种膜经适当高温处理后便成为高阻光敏 CdS 膜。Cu 的掺杂量直接决定 CdS 膜的暗态电阻率和光敏性,但在工艺中控制 Cu 的掺杂量是相当困难的。我们利用图 1 的装置,通过测量 Cu 膜的透射光强来控制 Cu 的掺杂量,用这种半定量方法获得的 CdS 膜有较好的均匀性和稳定性。

实验中采用光谱纯 CdS 粉末,在 700°C 高温下压成块状作为 CdS 膜的蒸发料。蒸发工艺采用的典型参量为:真空度 $2\sim 4\times 10^{-3}$ Pa、基板温度 150°C、蒸发温度 900°C、蒸发速率 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。Cu 的纯度为 99.999%、蒸发温度约 1200°C。掺 Cu 的 CdS 膜在 400

本文 1986 年 3 月 21 日收到。

• 本文曾在 1985 年全国光学年会上报告。

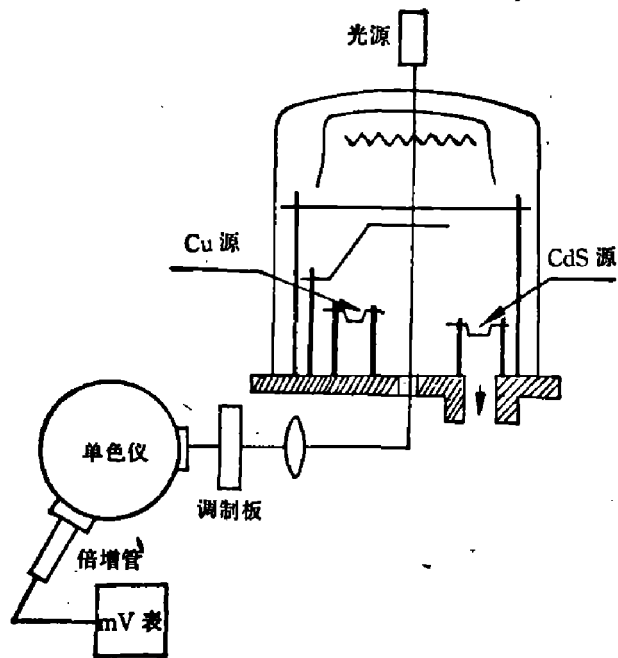


图1 CdS 蒸发和掺杂系统

Fig. 1 Diagram of the system for evaporation of CdS and Cu-doping.

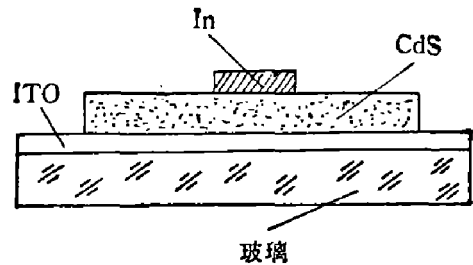


图2 CdS 夹心层

Fig. 2 Sandwich structure of CdS film.

°C 高温下经半小时热处理, 即得到适用于液晶光阀的高阻光敏 CdS 膜。

利用图2的结构和干涉显微镜可测量 CdS 膜的各种性能。掺 Cu 的 CdS 膜未进行高温处理前, 暗态电阻率约为 $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 光敏性很差; 高温处理后, 其暗态电阻率为 $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 适当地控制 Cu 的掺杂量, 可使它稳定在 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右。此时光敏性有明显的增加, 其暗/亮电阻比在 $10^3 \sim 10^3$ 之间 (入射光强为 100 lx)。同样, 适当控制 Cu 的掺杂量, 暗/亮电阻比可保持在 10^3 量级。

CdS 光导膜的响应速度一般较慢, 掺杂后, 由于产生了大量电子陷阱, 响应速度进一步减慢, 并且与光强有关。表1表明掺 Cu CdS 膜的响应时间与光强 (He-Ne 激光) 的关系, 总的来说, 掺 Cu CdS 膜的响应时间在 50 ms 左右。

表1 掺 Cu 的 CdS 膜的响应时间

Table 1 Response time of the Cu-doped CdS film.

光强 (mW/cm^2)	上升时间 (ms)	下降时间 (ms)
1.0	20	30
0.5	35	40
0.1	60	65
0.01	>100	>100

CdS 膜的电阻变化与光强的关系是非线性的, 在弱光强下有近似的线性关系, 而在强光下其电阻变化趋向稳定, 即电导趋向饱和。图3是实测 CdS 膜的光照特性曲线, 由图可见, 在弱光强下有较好的线性关系。

CdS 膜的本征光谱响应的峰值在 517 nm, 掺 Cu 后, 其光谱响应加宽, 峰值位移。图4是掺 Cu CdS 膜的光谱响应曲线, 其峰值在 540 nm 左右, 已偏离本征光谱响应的峰值位置,

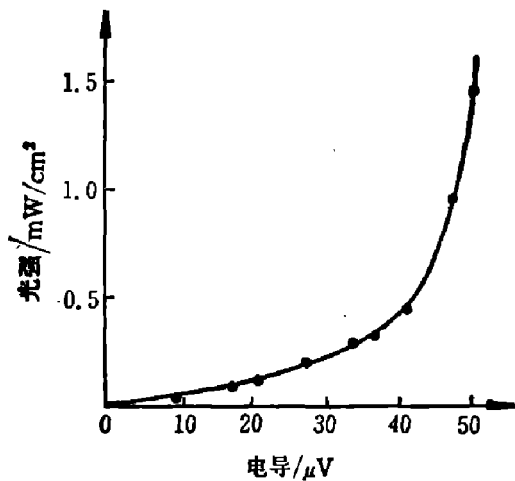


图3 CdS膜的光照特性

Fig. 3 Photo-electric characteristic curve of CdS film.

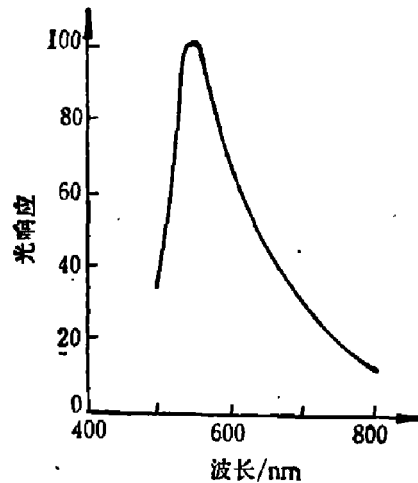


图4 CdS的光谱响应曲线

Fig. 4 Spectral response curve of CdS film.

三、CdS膜的H₂S热处理

掺Cu法虽然能够明显地提高CdS膜的光敏性,但由于大量的杂质掺入而存在大量的电子陷阱中心,使CdS的光电导弛豫过程增长,延长了响应时间。

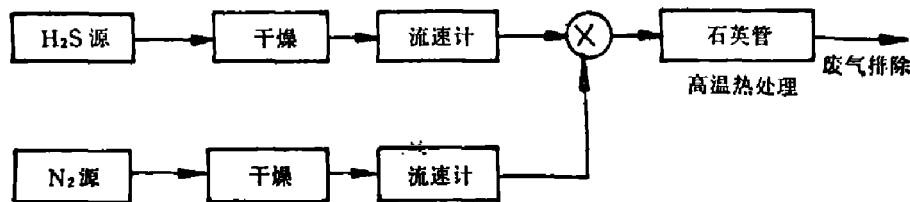


图5 H₂S热处理示意图

Fig. 5 The diagram of heat treatment for H₂S.

我们利用H₂S热处理CdS膜,装置如图5所示。将热蒸发沉积的CdS膜置于石英管中,加温至500°C左右,以高纯N₂作载入气体通入H₂S中,在高温下,H₂S与CdS相互作用,发生一系列化学反应,使CdS膜中的S缺位得到补偿。其化学反应主要有两个过程:(1) $H_2S + Cd = CdS + H_2$, (2) $H_2S \rightleftharpoons H_2 + S + 4.8 \text{ 千卡}$ 。

其中(1)是H₂S与CdS中多余的Cd直接反应,生成CdS。(2)是生成的S直接扩散到CdS中以补偿S缺位。通过上述处理可以增加CdS的暗态电阻率,表2是典型的处理结果。

通过表2,可以看出处理温度对结果有较大的影响。温度低于400°C时,电阻率增加不明显,光敏性也不好,这可能是由于温度较低时,反应过程不够充分,使S的缺位补偿不足。在500°C以上有较好的处理结果。实验中我们用NaS与磷酸反应生成H₂S,但由于这种化学反应不稳定,使H₂S的流速不稳定,因而处理结果不一致。在我们的实验中,处理结果最好的是SP74样品,其暗态电阻率为 $9.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$;响应时间为上升10 ms、下降50 ms;暗/亮电阻比 > 90(处理参量是:温度500°C,时间30 min, H₂S流速500 ml/min)。

由前可知,用H₂S热处理可补偿CdS中S的缺位,提高光敏性,但响应过程中下降时间增加,表明其中有大量的电子陷阱,也许是所用气体不纯之故。用扫描电镜观察处理后的CdS

表 2 不同 H_2S 热处理参数对 CdS 膜光电性质的影响
 Table 2 Effects of the heat-treatment parameters of H_2S on the photoelectric characteristics of CdS film.

样品编号	温度 (°C)	H_2S 流速 (ml/min)	时间 (s)	暗电阻率 ($\Omega \cdot cm$)	光敏性 (R_0/R_b)
SP2	300	200~400	20	2.1×10^6	不明显
SP7	350	200~500	25	8.0×10^6	1.2
SP11	420	200~400	25	1.8×10^7	9
SP25	500	300~500	20	4.3×10^8	40
SP45	500	200~300	30	5.1×10^8	42

膜,晶粒增大,约 $5 \mu m$ 左右。由于 H_2S 分解的 S 对再结晶有抑制作用,结晶效果不甚理想。

由于我们受现有实验条件的限制,未能严格稳定 H_2S 的流速和提高其纯度,在一定程度上影响了实验结果,只要改善实验条件,这种方法是可行的。

四、结 论

我们使用两种敏化法制备高阻光敏 CdS 膜。CdS 掺 Cu 的敏化效果较好,这种光敏膜已用于交流液晶光阀的研制工作。由于条件限制,CdS 的 H_2S 热处理效果不如掺 Cu 法,但实验表明这种方法是可行的。我们制备的 CdS 膜的光响应速度还达不到实用要求。

参 考 文 献

- [1] Frass D. B. et al., *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 3120.
- [2] Shallcross F., *R. C. A. Rev.*, **23** (1967), 569.
- [3] Beehen D., *Rev. Sci. Inst.*, **41** (1970), 1654.
- [4] Fraid L. W. et al., *J. Appl. Phys.*, **46** (1975), 491.
- [5] Böer K. W., *J. Appl. Phys.*, **37** (1966), 2664.

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF HIGH RESISTANCE PHOTOCONDUCTOR CdS FILM

CHEN ZHIYONG, JI RONGCAI, ZAO HUANQING, ZHANG ZHIMING

(Department of Physics, Fudan University)

ABSTRACT

The work on the preparation of high resistance photoconductor CdS film by vacuum evaporation is reported. The characteristics of evaporated CdS film processed by two methods of the Cu-doping and H_2S heat-treatment are presented. The influence of preparation parameters on CdS film is described.