

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»**

На правах рукописи



МИРОШНИКОВ БОРИС НИКОЛАЕВИЧ

**МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ
ФОТОРЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ РЬS ДЛЯ ИМПУЛЬСНЫХ
ОПТИКОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ**

Специальности 01.04.10 – Физика полупроводников,

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Попов Анатолий Игоревич

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	6
1. ФОТОРЕЗИСТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА И ПРИБОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ	11
1.1. Развитие фоторезисторов на основе халькогенидов свинца	11
1.2 Электрофизические свойства сульфида свинца.....	14
1.3 Технология изготовления фоточувствительных элементов	20
1.3.1 Химический метод с низкотемпературной обработкой	21
1.3.2 Высокотемпературные технологии	25
1.3.3. Монокристаллические и эпитаксиальные слои	28
1.4. Основные параметры и характеристики фоторезисторов на основе PbS ₂₉	
1.4.1. Время релаксации и время жизни носителей тока	39
1.5. Фоторезисторы на основе халькогенидов свинца	41
1.6. Постановка задачи.....	43
2 Методы исследования фоточувствительных слоев и фоторезистов на основе сульфида свинца	45
2.1 Исследование фотоэлектрических параметров.....	45
2.1.1 Установки для измерения фотоэлектрических параметров.....	45
2.1.2 Установка для исследования релаксации фотопроводимости	47
2.1.3 Установка для исследования спектральной плотности мощности шума фотоприемников	50
2.2 Установка для исследования спектральных характеристик.....	51
2.3. Исследования методами электронной, ионной и сканирующей зондовой микроскопии	52
2.3.1 Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопии	52
2.3.2 Растровая электронная и ионная микроскопия	54

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).....	57
2.4 Рентгенофотоэлектронная и оже спектроскопия фоточувствительных слоев	60
3 ТЕХНОЛОГИИ, РЕЖИМЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И КОНСТРУКЦИИ ИССЛЕДУЕМЫХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ.....	62
3.1 Вакуумные фоторезисторы	65
3.2 Физические фоторезисторы с высокотемпературным нагревом	67
3.3. Химические фоторезисторы с низкотемпературным отжигом	69
3.4 Химические фоторезисторы с высокотемпературным отжигом	70
4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА СВИНЦА.....	71
4.1 Фотоэлектрические параметры приборов	71
4.2 Время релаксации фотопроводимости и ее связь с другими параметрами	77
4.3 Исследование спектральных характеристик фоторезисторов.....	84
4.4 Исследование шума фоторезисторов, изготовленных различными технологиями	86
4.4.1 СПМШ химических фоторезисторов	87
4.4.2 СПМШ физических фоторезисторов	93
4.4.3 СПМШ вакуумных фоторезисторов	97
Выводы по главе.....	99
5 МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	101
5.1. Физические фоточувствительные элементы	101
5.2. Химические фоточувствительные элементы	107

5.3 Исследование фоточувствительных элементов с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.....	112
5.4 Исследование состава ФЧЭ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии.....	115
5.5. Обсуждение результатов	118
Выводы по главе.....	119
6. УПРАВЛЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ФОТОРЕЗИСТОРОВ	121
6.1 Влияния повышенной температуры на параметры ФЧЭ.....	122
6.1.1 Температурная зависимость темнового сопротивления ФЧЭ	122
6.2 Исследование влияния паров воды на параметры ФЧЭ.....	128
6.2.1 Исследование влияния паров воды в процессе «очувствления»	128
6.2.2 Исследование влияния влажности в период хранения ФЧЭ ...	129
6.3 Исследование влияния дополнительной термообработки на параметры ФЧЭ	131
6.4 Исследование влияния газовой атмосферы в период хранения на параметры ФЧЭ	133
6.4.1 Влияние воздуха на параметры вакуумных фоторезисторов ..	134
6.4.2 Временные характеристики релаксации ФЧЭ	134
6.4.3 Влияние обезгаживания на СПМШ ФЧЭ	136
6.5 Динамика параметров ФЧЭ в результате внешних воздействий.	137
6.6 Исследование влияния дополнительной пленки из халькогенидного стекла на параметры ФЧЭ	144
Выводы по разделу.....	147
ВЫВОДЫ.....	150
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ	152

ЛИТЕРАТУРА	154
Приложение 1	175
Приложение 2	186
Приложение 3	197
Приложение 4	199
Приложение 5	204
Приложение 6	205
Приложение 7	206

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Бинарные полупроводниковые соединения группы A_4B_6 стали использоваться в радиотехнике с начала 40-х гг. XX века для оптико-электронных систем (ОЭС), применяемых для обнаружения и автосопровождения точечных источников излучения малой интенсивности.

Фоторезисторы (ФР) на основе PbS являются первыми и наиболее употребляемыми фотоприемниками этого класса, производимыми в массовом масштабе. Они применяются в системах обнаружения и самонаведения, дальнометрии, радиационной пирометрии, астрокоррекции, для наблюдения из космоса, передачи информации по закрытым линиям связи, в противопожарных и охранных системах, детекторах локального перегрева и т.д.

В настоящее время описано более десятка технологических процессов, позволяющих производить указанные ФР с высокими параметрами. Все они могут быть разделены на 2 группы:

- изготавливаемые при температуре до 373 К (низкотемпературные) и
- высокотемпературные, т.е. предусматривающие на одной из технологической стадии кратковременный (до 30 минут) нагрев структуры свыше 800 К в воздушной атмосфере.

Несмотря на высокую отработанность серийных технологий изготовления этих приборов остаются нерешенными проблемы создания тонкой (1-2 мкм) однородной пленки полупроводника с минимальной концентрацией свободных носителей (желательно получение $p_{\min} = (1 \div 3) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T=300 \text{ К}$) и адаптации ФР по частотам, предъявляемых в используемой ОЭС.

Степень разработанности темы исследования. Проблемам разработки фоторезисторов на основе PbS посвящено большое количество работ, частично представленные в списке литературы, но большей частью носящие закрытый характер в силу применения этих фотоприемников и недоступных автору. Несмотря на это, данная работа претендует на принципиально новый подход к тематике: рассмотрению фоточувствительных элементов (ФЧЭ) в их взаимодействии с окружающей средой и использование этого взаимодействия для оптимизации параметров ФР.

Цель диссертации – оптимизация и стабилизация параметров ФР на основе PbS для конкретных ОЭС, созданных для обнаружения точечных источников ИК излучения малой интенсивности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

1. Выявление взаимной связи между основными параметрами ФР (чувствительностью S_0 и удельной обнаружительной способностью D^*) и феноменологическими параметрами твердого тела, в первую очередь – концентрацией основных носителей и время жизни свободных носителей заряда.

2. Выявление методов повышения рабочей частоты фоторезисторов путем снижения их постоянной времени релаксации фотопроводимости (τ) при минимизации концентрации свободных электронов в *уже сформированной структуре ФЧЭ*.

Научная новизна работы

1. На основе комплексного анализа значительного числа ФР, выпускаемых промышленностью для импульсных ОЭС, создана модель, позволяющая выявить однозначную связь между параметрами ФР и характеристиками полупроводникового материала, при этом показано, что концентрация носителей определяется не только концентрацией вводимых глубоких ловушек химически связанного кислорода (кислородосодержащих примесей – КСП), приводящих к образованию свободных дырок (p_1), но и концентрацией свободных дырок (p_2), образованных в результате «прилипания» электронов на мелких ловушках, созданных физически адсорбированными радикалами кислорода (кислородосодержащих летучих соединений – КСЛС).

2. Впервые раскрыт физико-химический механизм управления основными параметрами ФЧЭ на основе PbS, заключающийся в регулировании концентрации свободных носителей заряда (p_2) путем управления концентрацией кислородосодержащих примесей – КСЛС.

3. Впервые введено понятие кислородосодержащие летучие соединения (КСЛС).

4. Впервые установлено, что эффекты изменения времени релаксации τ (времени жизни свободных носителей заряда) при дегазации ФЧЭ, связаны с формированием в материале (на поверхности кристаллитов) продуктов разложения гидроокиси свинца $Pb(OH)_2$.

5. Впервые показано, что при малых значениях времени жизни носителей чувствительность пропорциональна времени жизни носителей ($S_{U_0} \sim c \cdot \tau$ при τ до $50 \div 70$ мкс или даже $S_{U_0} \sim c \cdot \tau^{3/2}$ при τ до 10 мкс). При τ более 250 мкс значения чувствительности не зависят от времени жизни носителей.

Практическая значимость работы состоит в развитии научных основ для совершенствования технологических процессов.

Показано, что именно для компенсации служат известные в литературе кислородосодержащие примеси (КСП) – стабильные химические соединения, получаемые технологами с помощью высокотемпературного отжига (у физических ФЧЭ) или добавлением активаторов при осаждении полупроводникового слоя (у химических ФЧЭ). Компенсация – процесс необратимый, ошибка в режиме приводит к фатальным последствиям.

Определены технологические пути регулирования концентрации свободных носителей заряда путем созданием акцепторных уровней как за счет диффузии атомов кислорода в объем кристаллитов (с энергией активации 0,23 эВ от E_c), так и созданием уровней прилипания (с энергией активации 0,12÷0,15 эВ от E_c) за счет формирования радикала O_2^- при высокотемпературных процессах очувствления, либо радикала $(OH)^-$ при низкотемпературных процессах на поверхности кристаллитов и связанных с ними основных фотоэлектрических параметров неохлаждаемых ФР.

Определены оптимальные методы изготовления ФЧЭ для определенного диапазона частот ОЭС.

Показано, что ФР, используемые в ОЭС, служащих для обнаружения и сопровождения слабых источников излучения в спектральном диапазоне 1-3 мкм сохраняют свои характеристики после воздействия на них температур 350÷380 К.

Показано, что изменение влажности атмосферы приводит к падению темнового сопротивления и возрастанию шума, что связано с высокой гидрофильностью структуры ФЧЭ, однако, если пары вода не загрязнены, длительная осушка ФЧЭ приводит к восстановлению параметров.

Показано, что диэлектрическая (клеевая) пленка, соединяющая ФЧЭ с оптическими элементами (линзами) ФР обеспечивает сохранение параметров ФЧЭ при многолетнем хранении.

На защиту выносятся следующие **положения**.

1. Метод определения феноменологических параметров материала ФЧЭ из параметров ФП.
2. Правомерность модели независимости концентраций носителей, определяемых концентрациями КСП (химически связанным кислородом) (p_1) и КСЛС (p_2) и их воздействия на параметры поликристаллических ФР.
3. Методы регулирования и стабилизации концентраций p_1 и p_2 , приводящими к изменениям чувствительности, удельной обнаружительной способности и постоянной времени релаксации фотопроводимости.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования являются ФР и ФЧЭ на основе тонких пленок PbS, полученные физическим напылением и химическим осаждением, серийно выпускаемые в различные годы (от 1960 до 2012 гг.) в ОАО «Московский завод «Сапфир»», в НИИПФ (НПО «Орион»), завода «Кварц» г. Черновцы, ОАО «Завод «Альфа», а также опытные образцы ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор.

Основными методами исследования являются измерение фотоэлектрических параметров и характеристик, сканирующая зондовая микроскопия (туннельная и атомно-силовая), растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, построение соответствующих моделей.

Основным методом оценки достоверности результатов является их сравнение с известными из литературы данными.

Обоснованность научных положений основывается на проведенном сравнительном комплексном анализе большого количества типов, серийно выпускаемых ФР и достоверной выборке приборов каждого типа, а также подтверждается непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов предложенным моделям и публикациям других авторов.

Достоверность полученных результатов основана на использовании современного научного оборудования, и подтверждается их внутренней непротиворечивостью и непротиворечивостью публикациям других авторов.

Внедрение результатов исследования. Полученные в результате исследования результаты были использованы компанией ООО «ИнтерОПТИК» использовалась разработанная методика исследования структуры и морфологии поверхности ФЧЭ, которая использовалась при разработке технологии изготовления перспективных элементов экипировки военнослужащего в целях повышения эффективности применения носимого вооружения. Управляемости и защищенности при выполнении им повседневных и боевых задач. Создании технологии производства современных широкоспектральных приемников излучения от 0,5 до 5 мкм на основе халькогенидов свинца (ОКР «Лепнина», в рамках гос. заказа 13411.1400099.16.013 от 28 мая 2013 г. (получен акт внедрения, который включён в приложение к диссертации) и внедрены в учебный процесс кафедры ЭиН института радиотехники и электроники НИУ МЭИ и используются при преподавании дисциплин “Приемники оптического излучения и фотоприемные устройства”, “Полупроводниковые приемники оптического излучения” и “Оптоэлектроника” и проведении лабораторных студентам, обучающимся в бакалавриате и магистратуре по направлению Электроника и нанoeлектроника.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на XXI, XXIII и XXIV Международных научно-технических конференциях по фотоэлектронике и приборам ночного

видения (Москва, 2010, 2014 и 2016 гг.); на 38-45 Международных научно-методических семинарах «Шумовые (флуктуационные) и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология, учебный процесс) (Москва, 2007–2016 гг.); на VIII международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» 30.05-4.-6.2016; на 16 российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ'2009» 31.05-3.06 2009 г. Черногоровка; Курбатовских чтениях (завод «Альфа» г. Москва в 2008, 2009, 2010 и 2011 гг.); на Международных научно-технических конференциях «Инновационные технологии в науке, технике и образовании» г. Пицунда, Абхазия в 2007, 2008, 2009, 2010 гг., и в г. Таба, Египет, 2009 г.; на II научно-технической конференции «Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники» (г. Пенза 2009 г.); на XIV, XIX и XX Международных науч.-техн. конференциях студентов и аспирантов Радиоэлектроника, электротехника и энергетика МЭИ, Москва, (2008, 2013 и 2014 гг.).

Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ № 12-07-00706-а «Метод мониторинга технологического процесса и повышение надежности микроэлектронных фотоэлектрических элементов "смотрящих" матриц», и № 16-07-00417-а «Управление параметрами и характеристиками фоторезистивных структур на основе халькогенидов свинца».

Личный вклад автора состоял в проведении экспериментальных исследований, участии в обсуждении и анализе полученных результатов и в написании научных публикаций по результатам работы.

Публикации Основное содержание диссертации отражено в 39 печатных трудах, из них 5 статей – в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ (2 с переводом в журналах, входящих в Международные системы цитирования) и 2 в иностранных журналах, входящих в Международные системы цитирования. В большинстве работ, выполненных в соавторстве, диссертант осуществлял проведение эксперимента самостоятельно, анализ результатов проводился вместе с коллегами.

1. ФОТОРЕЗИСТИВНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА СВИНЦА И ПРИБОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1. Развитие фоторезисторов на основе халькогенидов свинца

Оптико-электронные системы ИК диапазона – широко распространенные устройства двойного назначения [1, 2]. Они описаны в хрестоматийной книге Р. Хадсона [3]. В отечественной литературе этому вопросу посвящены книги И.Ф. Усольцева и Л.З. Криксунова [4].

Существенным элементом этих ОЭС является приемник (индикатор) импульсной энергии низкой интенсивности. Такой фотоприемник (ФП) часто изготавливается из монокристаллов бинарных и тройных соединений (InSb, CdHgTe) или легированного Ge и Si. Эти ФП обладают высокими фотоэлектрическими параметрами, но, согласно их энергетической структуре, требуют глубокого охлаждения (ниже 100 К), что для ряда переносных систем неприемлемо. В этом отношении использование малогабаритного малоинерционного ФП, работающего при температуре $T_{ФР} \pm 70$ °С в спектральном диапазоне 1,5-3 мкм до сих пор актуально.

В 1904 г. Бос (J.C. Bose) [5] получил патент на первый инфракрасный детектор, обнаружив фотовольтаический эффект на кристалле галена (галенита) (PbS).

В 1917 г. Кейс (T.W. Case) в обзоре работ [6] добавил к известным к тому времени фоточувствительным веществам (селен, закись меди, трехсернистая сурьма) шесть новых, в том числе, сернистый свинец.

В 1930 г. Ланге (B. Lange) описал работу фотовольтаического элемента из галенита [7-9].

Исследования фотоэлектрического эффекта в сернистом свинце были развиты в 1938 г. Фишером, Гудденом и Тройем [10].

Первыми практически использовавшимся фотонными ИК приемниками (на внутреннем фотоэффекте) были фоторезисторы из PbS в Германии [11, 12], для получения которых использовались два подхода. Гудден применил методику напыления в вакууме [13, 14]. Кутцшер (Kutzscher), первоначально проводивший эксперименты в Берлинском Университете, а затем в Электроакустической Компании (ELAK) в Киле использовал метод химического осаждения [14].

К концу Второй Мировой войны детекторы из PbS, охлаждаемые до 195 К, использовались в пассивных боевых ИК системах тепlopеленгации на европейском побережье для обнаружения воздушного и морского флотов [15].

В США в тот период основное внимание в фотоэлектронике уделялось разработке ФР из сульфида таллия и только в 1944 г. Кэшман (R.J. Cashman) Университет штатов Северо-запада,

США) сосредоточил внимание на пленках сульфида свинца получаемых путем перегонки слоя в запаянной ампуле в среде кислорода и опубликовал две работы по ИК-фотоприемникам в 1946 и 1959 гг. [16-18], где привел их спектральные характеристики чувствительности.

В первые послевоенные годы в США был развернут широкий фронт технологических работ по ФР. Пионерами в области разработки и производства детекторов на основе солей свинца были: Photo switch Corporation, и, позднее, Electronics Corporation of America (ECA), Infrared Industries, Eastman Kodak Company и Santa Barbara Research Center [13, 19-21]. Теоретические консультации давал Р.Г. Бьюб (R.H. Bube), профессор электротехники и материаловедения в Станфордском университете. Эта работа проводилась при финансовой поддержке серии контрактов, субсидированных Air Force Material Laboratory, Air Force Systems Command, Wright Patterson Air Force Base, Ohio [20].

В Англии элементы из сернистого свинца были описаны Сосновским (L. Sosnowski), Старкевичем (J. Starkiewicz) и Симпсоном (O. Simpson) в 1946-1947 гг. [22-25], а позднее они же опубликовали работы по методам изготовления этих элементов, а работы по «сухим» (вакуумным) методам велись в Инженерной лаборатории Адмиралтейства (Admiralty Research Laboratory) и затем Mullard.

Обзоры по этим работам были выполнены Элиотом (A. Elliott) [19], Арнквистом (W.N. Arnquist) [26] и Моссом [27]. В книгах Хогарта [28] и Равича [29] указано, что оптические, фотоэлектрические и другие свойства монокристаллов PbS позволяют на их основе создавать ФР в диапазоне длин волн 1-3 мкм при 300 К. Т. Мосс [27, 30] и Н. Барышев [31] исследовали относительно совершенные монокристаллы PbS и установили характер релаксации в них неравновесных носителей, создаваемых излучением, не рассматривая возможные фотоэлектрические характеристики ФП. Отмечалось, что из-за исключительно высокого поглощения в диапазоне 1,5-3 мкм следовало использовать структуры толщиной около 1 мкм, что существенно меньше толщин, используемых в ФЧЭ на других материалах (InSb, КРТ).

Тонкие кристаллы из PbS были изготовлены и исследованы Сканлоном (W.W. Scanlon) [32, 33], их изготовление чрезвычайно сложно и трудоемко. Более перспективно использование монокристаллических пленок, полученных различными эпитаксиальными методиками, описанными в обзоре Земеля (J.N. Zemel) [34].

В 50-х годах произошел стремительный прогресс в области пассивного обнаружения и сопровождения слабо нагретых объектов.

В авиационной ракете «Сайдвиндер» с ИК наведением по соплу реактивного двигателя были установлены приемники из PbS [35]. В США преимущественно распространились химические низкотемпературные технологии [36].

В Советском Союзе разработки ФР из халькогенидов свинца были начаты в 1944-1946 гг. в нескольких организациях. Первыми публикациями в печати были работы ФТИ АН СССР им. Иоффе, прежде всего Б.Т. Коломийца [37-41], С.М. Рывкина [42], М.С. Саминского [11], описавших ФР серии ФСА, используемых в силовых системах автоматики, а также К.А. Юматова и А.И. Горячева [43], работавших в ВЭИ им. Ленина над неконтактным оптическим взрывателем (НОВ).

Острая необходимость в фоторезисторах на основе PbS для импульсных систем возникла в нашей стране в 1958 г., когда решением правительства перед разработчиками была поставлена задача создания в короткие сроки ФР для авиационных тепловых головок самонаведения (ТГС) и неконтактных оптических взрывателей. В этой работе приняли участие практически все организации Союза, имевшие опыт разработки фоторезисторов, так были задействованы: НИИ-801 (НИИПФ – НПО «Орион»); ОАО «Морской научно-исследовательский институт радиоэлектроники «Альтаир» (НИИ РЭ МСП – ОАО «Концерн ПВО «Алмаз-Антей») и ГОИ им. С.И. Вавилова.

Первые серийные неохлаждаемые ФР для ОЭС на основе PbS были созданы в начале 60-х г. [44, 45].

В 60-70 гг. в СССР промышленностью были освоены ФР, не уступающие зарубежным. В отечественной оптико-механической промышленности на стадии НИОКР сохранилась тесная связь разработчика ОЭС и фоторезистора. Разработчик ФР часто назначался заместителем главного конструктора ОЭС, и эта связь сохранялась до серийного производства.

По ряду причин разработчики ФР в СССР, как и в Германии, использовали принципиально различные технологические решения. Это было связано со сроками НИОКР, отсутствием проверенных данных о надежности ФР, изготавливаемых по разным технологиям и условиями эксплуатации разрабатываемых комплексов. Сказывалось также отсутствие единой научной координации работ. На ежегодно проводимых в 50-х гг. в Киеве совещаниях по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках технологические вопросы не рассматривались, в ФТИ им. Иоффе фотоприемникам из PbS для импульсных источников излучения не уделялось внимания.

С созданием новых тепловых головок самонаведения (ТГС) с фотоприемниками, чувствительными в других, длинноволновых спектральных диапазонах, интерес потребителей к работам по исследованиям свойств сернисто-свинцовых фоторезисторов несколько ослаб. Тем не менее, ФР с полупроводниковым слоем из халькогенидов свинца (PbS и PbSe) относятся к массовым, широко применяемым в промышленности индикаторам средневолнового диапазона ИК излучения. В настоящее время промышленный выпуск фоторезисторов на основе PbS и

PbSe заняты порядка 65 фирм, в том числе в США – 39 [44] (среди них Hamamatsu, Infrared Industries, Opto-Electronics, Santa Barbara Research Center, Litton Electron Devices, Litton Electron-Optical Systems, New England Photoconductor Corp., Sense Array), однако большинство работ выполнялось по закрытым программам, что затрудняет их сравнение.

Если рассматривать каталоги фирм, выпускающих приборы в различные годы, или литературные публикации, то может сложиться впечатление, что за последние 50 лет выпускаются примерно одинаковые по параметрам и характеристикам ФР. Их отличие состоит лишь в размерах и числе ФЧЭ. Однако необходимо учитывать, что в условиях реальной эксплуатации или при длительном многолетнем хранении состояние ФЧЭ фоторезистора может существенно измениться, причем как величина этих изменений, так и сам характер этих изменений тесно связан и определяется особенностями формирования ФЧЭ и всего ФР.

1.2 Электрофизические свойства сульфида свинца.

Фотоэлектрические явления и рекомбинационные процессы в соединениях A^4B^6 изучаются уже в течение нескольких десятилетий. Результаты ранних исследований полно отражены в монографиях [29, 31].

Хорошо известный с 30-х г.г. XX века галенит, впервые найденный в Сардинии, – природный PbS является соединением типа A^4B^6 и обладает гранецентрированной кубической кристаллической структурой (типа каменной соли) (рисунок 1.1). Элементарная ячейка – гранецентрированный куб, координационное число для всех атомов равно 6.

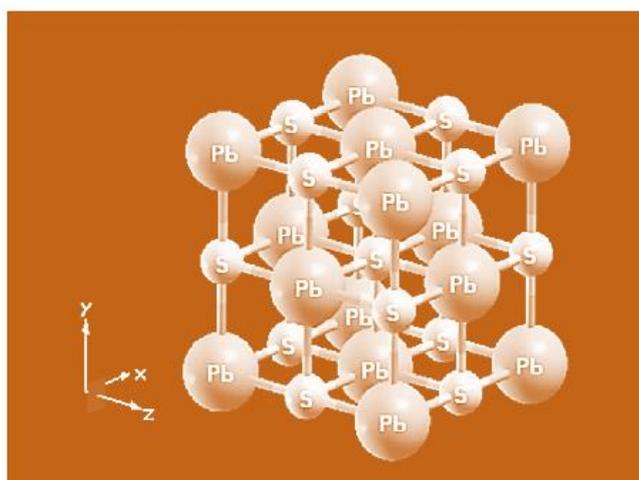


Рисунок 1.1. - Атомная структура PbS

При ширине запрещенной зоны $E_g=0,4$ эВ при 300 К сульфид свинца является исключительным фоточувствительным материалом для диапазона 1-3 мкм. В солях свинца ширина запрещенной зоны уменьшается с понижением температуры. Это уменьшение

примерно равно $4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град [14]. Вследствие этого, при понижении рабочей температуры красная граница в солях свинца сдвигается в сторону больших длин волн.

Все халькогениды свинца изоморфны, однотипны по характеру связи, во многом аналогичны методы их получения, фазовые диаграммы, способы легирования [29].

Измерения коэффициента Холла и электропроводности широко использовались для определения подвижности и концентрации носителей в пленках PbS при различных температурных условиях и при освещении [20]. Объединение в единое целое явлений, наблюдаемых и освещаемых многими учеными, было затруднено вследствие сложной природы поликристаллических пленок. К середине 60-х годов существующие теории можно было классифицировать по трем категориям: теория модуляции концентрации (предложена Моссом, Симпсоном, Боде и Ливенштейном), барьерная теория (предложена Гибсоном и Слатером) и, так называемая, обобщенная теория Петрица [14].

Неустроев и Осипов [46] с единой точки зрения (то есть в рамках одной модели) объясняют имеющиеся данные по электрическим и фотоэлектрическим свойствам поликристаллических слоев A^4B^6 . Согласно предложенной модели, слои состоят из кристаллитов *n*-типа, на поверхности которых имеются инверсионные слои *p*-типа, связанные с акцепторными состояниями в межкристаллических прослойках. Авторы рассчитали размытие спектра этих состояний, обусловленное наличием потенциала сил изображения, изгиб зон на поверхности кристаллитов и проводимость, связанную с движением дырок по поверхностным инверсионным каналам. Эта модель позволила объяснить активационную температурную зависимость подвижности в слоях [47]. Уточнение модели [46, 47] дано в [48], где эффект Холла в слоях рассчитан при учете независимого прохождения электронов и дырок через границы кристаллитов. Детальный анализ эффекта Холла в слоях типа PbS проведен в работе [49], в которой были выяснены причины некоторого различия результатов в более ранних работах и получены формулы для холловского напряжения и коэффициента Холла в наиболее общем виде.

Как уже было сказано, для монокристаллического PbS $E_g=0,4$ эВ при 300 К, однако при определении оптической ширины запрещенной зоны (E_{gopt}) получались достаточно противоречивые результаты.

В работе Жасима (N.A. Jasim) [50] предлагаются следующие данные: $E_{gopt} = 0,45$ эВ для непрямых переходов и 0,57 эВ для прямых.

В 1958г. Сканлон [32] при изучении собственного оптического поглощения в PbS определил E_{gopt} (при температуре 300 К) 0.41 эВ (для прямых) и 0.37 эВ (для непрямых переходов).

В 1965г. Скулар (R.V. Schoolar) и Диксон (J.R. Dixon) [51] определяют $E_{gopt} = 0.42$ эВ.

В 1990г. Кофиал (G. P. Kothial) и Гош (B. Ghosh) [52] нашли зависимость E_{gopt} от температуры, 0.307 эВ до 0.414 эВ при увеличении температуры от 77 К до 373 К.

В 1996 г. Аль-Амен (Al-Amen) [53] при изучении оптических свойств PbS, полученных химическим аэрозольным методом нашел $E_{gopt} = 0.45$ эВ.

В 2001 г. Пеншиа (Pentia) и др. [54] определили $E_{gopt} = 0.4$ эВ для «стандартных» пленок и 0.6 эВ для нанокристаллических, полученных при химическом осаждении (Chemical Bath Deposition – CBD).

В настоящее время такое различие можно объясняется несколькими причинами: различной толщиной пленки, как объяснял это явление Спенсер (H.E. Spencer) [55], эффектом Мосса-Бурштейна и квантово-механическими моделями наноструктурированных пленок, исходя из следующей зависимости [56]:

$$E_g(R) = E_{g0} + \frac{h^2}{8R^2} \cdot \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) - \frac{1,8 \cdot q^2}{\varepsilon R}, \quad (1.1)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны наночастицы, E_{g0} – ширина запрещенной зоны объемного материала, R – радиус наночастицы, h – постоянная Планка, m_n^* и m_p^* – эффективные массы электрона и дырки соответственно, q – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость.

Следует отметить отличительную черту халькогенидов свинца: как отмечалось выше, ширина запрещенной зоны (E_g) уменьшается с понижением температуры, в отличие от таких полупроводников как кремний, германий или полупроводниковых соединений типа антимонида или арсенида индия. Так у PbS $E_g = 0.40$ эВ при 293 К. Коэффициент температурной зависимости $E_g(\alpha_1)$ равен $4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [14]. Таким образом:

$$E_g = E_{g0} + \alpha_1 T \quad (1.2)$$

В соответствии с шириной запрещенной зоны и ее температурной зависимостью приемники на основе сульфида свинца чувствительны на длинах волн до 3,5, 4,0 и 4,5 мкм при температурах 295, 193 и 77 К [31].

В отличие от монокристаллических, в поликристаллических полупроводниках на границах кристаллитов существует значительная разупорядоченность, которая приводит к росту концентрации локализованных состояний, следовательно, ситуация с механизмами электропроводности (токопроводимости) значительно сложнее.

Авторы работы [57] исследовали зависимость электропроводности **химически осажденных слоев** сульфида свинца от напряженности электрического поля и влияние на нее

термообработки на воздухе. В осажденных слоях, начиная с поля ~ 50 В/см, наблюдается зависимость $\ln \sigma \propto E^{1/2}$, которая предсказывается теорией нелинейной перколяционной проводимости (НПП). После термообработки слоев на воздухе в течение нескольких часов отклонения от закона Ома исчезают; упорядочение потенциального рельефа приводит к переходу от НПП к обычной проводимости. Оценка по теории НПП дает напряженности поля, при которых наступает неомичность, $E=50\dots 60$ В/см в согласии с экспериментом.

В работе [58] указывалось, что ближе к поверхности картина упрощается: структура отражает эволюцию случайного потенциала и можно ожидать выравнивание высоты барьеров при адсорбции (уменьшения дисперсии случайного потенциального рельефа) и выявление отдельных областей накопления носителей (выделение второй фазы в виде скоплений свинца или «замуровывание» ассоциации дефектов). Адсорбция атомов кислорода на поверхности кристаллитов приводит к реконструкции поверхностных химических связей, что вызывает деформацию плотноупакованной ионной решетки PbX и перестройку энергетического спектра в кристаллах из-за сильного электрон-фононного взаимодействия [59].

Вопросы, связанные с фотопроводимостью, широко обсуждались в научной литературе в 50-х годах прошлого века в связи с обсуждением барьерной и концентрационной теорией проводимости в пленках халькогенидов свинца. Их обобщение представлено в работах Р. Петрица (R.L. Petritz) [60], Н.С. Барышева [31], Л.Н. Неустроева и В.В. Осипова [46, 61-63], а также работы Ф.И. Маняхина [64, 65].

В [46, 63, 66, 67] поликристаллическая пленка представлена в виде двумерной периодической структуры кристаллитов n -типа и инверсионных проводящих каналов на их поверхности, появление которых связано с акцепторными состояниями, квазинепрерывным образом заполняющими энергетический интервал больше kT . Генерированные светом в объеме кристаллитов носители диффундируют к поверхности кристаллитов, где они пространственно разделяются. Электроны скапливаются на границе квазинейтрального объема с приповерхностной областью пространственного заряда, а в случае заполнения кристаллитов объемным зарядом, они сосредоточены в середине кристаллитов. Фотопроводимость обусловлена движением неравновесных дырок по проводящим инверсионным каналам, образующим узлы при пересечении друг с другом. Число фотодырок определяется в приближении постоянных квазиуровней Ферми, однако в [68] показано, что для поликристаллических пленок при освещении характерны различные зависимости квазиуровней основных и неосновных носителей от расстояния от границ кристаллитов и интенсивности.

Работы Ф.И. Маняхина и его коллег [64, 69-71] посвящены влиянию пространственного распределения радиационных дефектов на характеристики фоточувствительных пленок PbS . На

основе исследования состава и измерения распределения заряженных центров в приповерхностном слое пленок авторы делают вывод о том, что тип проводимости определяется акцепторными центрами со средней эффективной концентрацией $(N_a - N_d) = (1...2) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В слоях, полученных вакуумным напылением, на глубине 0,5-0,6 мкм был обнаружен переход от p - к n -типу проводимости, т.е. пленку после очувствления можно представить как слоистую структуру с продольным p^+p - i - n -переходом, что согласуется с данными В.Н. Верцнера и С.М. Рывкина [72, 73], и с изотипными барьерами на границах кристаллитов, образующимися в результате захвата на поверхностные акцепторные уровни E_s электронов ($E_s = E_v + 0,13 \text{ эВ}$). Наличие продольного p - i - n -перехода определяет значение полной темновой проводимости пленки как сумму темновых проводимостей p - и n -слоев: $\sigma_T = \sigma_T^p + \sigma_T^n$. Темновой ток и фототок осуществляется основными носителями в каждом слое: дырками по p -слою и электронами по n -слою. Рекомбинация неравновесных носителей заряда осуществляется в области пространственного заряда рекомбинационных барьеров по механизму зона-зона, и на поверхности кристаллитов – через поверхностные рекомбинационные уровни $E_{sr} = E_v + 0,15 \text{ эВ}$.

Расчету активации проводимости, холловской концентрации дырок, фотопроводимости и $\tau_{мн}$ было посвящено ряд работ и кроме уже упомянутой работы Р. Петрица [60] следует отметить работы Л.Н. Неустроева и В.В. Осипова [62, 74].

В литературе общепризнанными даются значения подвижности носителей для поликристаллических пленок $\mu_p = 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [75] (в отличие от эпитаксиальных, где $\mu_p(300\text{K}) = 250 \div 800 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, $\mu_n(300\text{K}) = 610 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, [29]) то наиболее вероятной причиной низкой подвижности в пленках, является рассеяние на границах зерен [20, 76]. При освещении барьеры понижаются, и может увеличиться как концентрация носителей заряда (в зернах), так и их подвижность (вследствие уменьшения высоты барьера, на котором происходит рассеяние носителей заряда).

Мы будем основное внимание уделять значениям концентраций свободных носителей заряда (электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне).

Время жизни носителей в ряде массивных кристаллических образцов PbS было измерено Моссом [30], который получил значения для времени жизни в интервале от $6 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Мосс обнаружил, что эти значения меняются обратно пропорционально квадрату концентрации носителей, и приписал эту зависимость рекомбинации Оже.

Основным недостатком исследованных Моссом структур являлась высокое значение темновой концентрации основных носителей заряда – электронов и, соответственно, малое время жизни носителей заряда. Согласно ранним работам лаборатории Белла [77] минимальная концентрация дырок при 300 К составляет $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Постоянная времени в поликристаллических слоях ФР из халькогенидов свинца обычно значительно выше, чем в монокристаллах [31].

Работа Барышева [78] была посвящена определению значений времени жизни носителей заряда из измерений фотоэлектромагнитного эффекта на монокристаллах PbS, выращенных по методу Бриджмена-Стокбаргера с содержанием примеси менее 10^{17} см^{-3} . В работе представлены зависимости времени жизни от концентрации свободных носителей заряда.

По данным [79] время жизни фотоносителей τ_p , которое определяет величину фотопроводимости, совпадает с постоянной времени τ , характеризующей релаксацию фотопроводимости.

Удельное сопротивление искусственных монокристаллов при комнатной температуре лежит обычно в пределах $10^{-2} \dots 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, тогда как удельное сопротивление поликристаллических слоев ФЧЭ при тех же условиях оказывается, как правило, на два порядка выше. Это различие связано в основном с разницей в подвижностях, а не в концентрациях носителей заряда.

Существуют два вида адсорбции: физическая и химическая (хемосорбция). При физической адсорбции адсорбированную молекулу на поверхности удерживают силы Ван-дер-Ваальса, энергия связи которой составляет примерно 0,01 – 0,1 эВ. Хемосорбция подключает силы химической природы (силы обменного типа, связанные с обобществлением или передачей электрона). Сила связи такой адсорбированной частицы с поверхностью достигает 1 эВ. В отличие от физически адсорбированной частицы, в случае хемосорбции, частица (молекула или атом) создает локальный энергетический уровень в запрещенной зоне полупроводника [80], на который может быть захвачен электрон или дырка.

Адсорбированные частицы на поверхности создают в запрещенной зоне полупроводника локальные адсорбционные вблизи уровня Ферми.

Адсорбированные молекулы захватывают электроны из объема полупроводника, что вызывает увеличение концентрации обедненных центров, на которые могут захватываться носители заряда. Этим центрам в запрещенной зоне полупроводника соответствуют энергетические уровни, заселенность которых однозначно определяется положением области вблизи поверхности донорного полупроводника. Величину изгиба энергетических зон можно рассчитать согласно модели Шоттки. Вследствие изгиба зон адсорбция ограничивается, т.к.

хемосорбция не может продолжаться, если уровень Ферми в запрещенной зоне сравнялся с самым высоким энергетическим уровнем поверхностного состояния. Ограничение наступает в случае $10^{12} - 10^{13}$ молекул/см² и соответствует максимальному покрытию кислородом поверхности.

С введением кислорода связаны четыре основных эффекта [76]:

1. проводимость *n*-типа превращается в проводимость *p*-типа;
2. увеличивается отношение проводимостей на свету и в темноте;
3. увеличивается время затухания фотопроводимости;
4. изменяются спектры поглощения и фотопроводимости; появляется новая полоса при длинах волн, меньших края поглощения.

Из-за присутствия избыточных атомов Pb (вакансий серы) пленки PbS, напыленные в атмосфере, не содержащей кислорода, обладают проводимостью *n*-типа.

По данным С.М. Рывкина [73] кроме кислорода сравнительно прочно связанного со слоем при высокой температуре, так называемого «необратимого», который присоединяется к PbS при наличии некоторой энергии активации, преодоление которой возможно лишь при высокой температуре, существует «легко связанный» или «обратимый» кислород, содержание которого может быть легко изменено посредством легкого прогрева (30-50 °С) этих слоев в вакууме или в атмосфере воздуха (кислорода). Динамика фотопроводимости обусловлена обратимым кислородом связана с барьерной модуляцией.

Влияние «обратимого» кислорода исследовал Б.Т. Коломиец [41], показавший, что прогрев сенсализированных слоев в вакууме (при этом кислород выделяется из пленки) приводит к сильному уменьшению проводимости, фотопроводимости и инерционности слоев. Однако свойства слоев снова восстанавливаются при их длительном хранении при комнатной температуре и атмосферном давлении.

1.3 Технология изготовления фоточувствительных элементов

Фоточувствительный слой ФЧЭ представляет собой тонкую пленку, толщиной от 0,4 до 2 мкм, поликристаллического вещества. Размеры зерен (кристаллитов) – от долей микрона до 2-3 микрометров. Эта пленка находится на диэлектрической подложке [81], степень связей которой с кристаллами слоя меняются в зависимости от способа формирования слоя. В зависимости от способа формирования слоя можно говорить о его относительной однородности.

Все многообразие технологий (десятки согласно [10] можно разделить на 2 группы:

- низкотемпературные технологии, при которых фоточувствительный слой формируется в водных растворах при температуре, близкой к комнатной и при всех последующих технологических операциях не нагревается выше 400 К;

- высокотемпературные технологии, предусматривающие нагрев слоя PbS, нанесенного различными методами (вакуумным напылением, осаждением из растворов) до температур 600К (и выше) в воздушной среде.

1.3.1 Химический метод с низкотемпературной обработкой

Пожалуй, первое упоминание о технологии осаждения слоя PbS при комнатной температуре приписывается Брюкману (G. Brückmann) [82]. Образцы погружались в ванну, состоящую из трех частей 2% NaOH и четырех частей смеси, составленной в свою очередь из одной части 4% уксуснокислого свинца и трех частей 2% тиомочевины. Полученные таким методом (без дополнительного отжига) пленки были не фоточувствительными.

На этой основе Полем и Гуденом в фирме ELAK (г. Киль, Германия) [83, 84] разработана технология изготовления ФР, она затем развита в США фирмами Philco-Ford, Eastman Kodak Company и указывается в публикации Блюма (J. Bloem) [85].

О таких ФЧЭ впервые сообщили Кисинский (F. Kicinski) [86] и Пик [77]; Мальман (G.W. Mahlman) в 50-е гг. [87], возможно, первым сообщил о введение в раствор окислителя (активатора).

Как один из возможных вариантов для изготовления ИК фоторезисторов, этот метод был указан в обзоре Эллиота (A. Elliott) [19], реферированного П.Г. Борзяком, а также в работах Дэвиса (J.L. Davis) [88, 89].

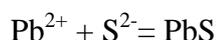
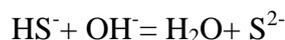
Этот метод широко использовался в США, особенно в Santa Barbara Research Center – инженерно-научный центр США по фотоприемникам в Пасадене под руководством Стенфордского университета [20].

Рогальский (A. Rogalski) [90] указывает на возможность введения в раствор в качестве активатора соединений SbC, As₂O₃.

В СССР химическая технология с низкотемпературной обработкой исследовалась и прошла технологическую стадию в работах ГОИ им. Вавилова С.И. (С.П. Тибилев, М.С. Давыдов). Особый интерес к ней был проявлен при воспроизведении фотоприемников для аналога ОЭС AIM-9 Sidewinder. Изготовленные по ней фотоприемники не уступали зарубежным.

Совместными усилиями НПО «Орион» (Е.А. Красовский) [35], ГОИ, НИИ «Альтаир» (А.С. Егоров-Кузьмин) и ряда заводов была разработана и внедрена в производство промышленная технология с устойчивым технологическим регламентом.

В основе ее лежит представление о гидролизе тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в щелочном растворе с рН порядка 12-13 при взаимодействии с уксуснокислым свинцом $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [91, 92]. В этой комплексной обратимой реакции



в объеме раствора формируются микрокристаллы PbS, химически взаимодействуя с раствором, возможно, обогащаясь примесями. В начале химической реакции на поверхность кристаллизатора и расположенные в растворе диэлектрические подложки осаждаются твердые частицы, отличные от PbS, среди которых особо выделяют $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Считается, что именно это соединение создает на диэлектрической подложке некую матрицу разобщенных центров, на узлах которой формируется поликристаллический слой PbS, т.е. размер сформированных кристаллитов слоя PbS зависит от плотности первичного слоя $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Если подложки со слоем PbS поместить в аналогичный раствор (на определенной стадии химической реакции), то вновь осажденный слой по своим свойствам, в том числе электрическим параметрам, не будет отличим от слоя, на который он повторно осаждался. В SBRC использовалось тройное осаждение слоя PbS [20].

Нанесенный слой PbS даже после дополнительной сушки при $T=300$ К не обладает заметной фоточувствительностью и имеет электронный тип проводимости (*n*-тип).

Отметим, что Гадайв (К.М. Gadave) [93] для осаждения слоя PbS предлагал использовать кислый раствор. Различные добавки используются для изменения скорости роста тонких поликристаллических пленок, размера кристаллитов, толщины и состава пленки. Так Пеншиа (Е. Pentia) и его коллеги [94], исследовали эффекты влияния ионов Bi^{3+} на процесс осаждения пленки. Ларамади (Т.В. Larramede) с коллегами [95], обсудили влияние концентрации KBr на морфологию поверхности пленок. Поп (I. Pop) и др. [96] обсудили эффект от введения добавок $(\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl})$ на свойства тонких слоев PbS. Базу (Р.К. Basu) и др. [97] сообщили о химическом осаждении тонкой пленки PbS в присутствии тиоацетамида.

Как указано выше, осажденные пленки PbS при комнатной температуре не обладают фоточувствительностью, для ее создания используют кислородосодержащие примеси (КСП).

Вещества, изменяющие свойства пленок PbS назывались «окислителями», «оксидантами» [98-100] что, в общем, не совсем справедливо. Сейчас более привычен термин «активаторы». Виды активаторов разнообразны – от оксисульфатов натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) до гидразина гидратного ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [44].

Активаторы, в зависимости от их концентрации, в разной степени могут влиять на плотность первичного слоя на основе $\text{Pb}(\text{OH})_2$, разрыхляя или уплотняя его, меняя тем самым размеры совместно осажденных кристаллитов PbS, модифицируя энергетические уровни в энергетической структуре PbS, компенсируя уровни примеси или вводя новые. Строгий контроль за параметрами осаждения (временем, температурой, гомогенностью растворов и т. д.) необходим для получения подходящей структуры пленки, состава и рабочих параметров.

В работах SBRC [20] применялось многократное (от 2 до 6) осаждение для получения максимальной обнаружительной способности в спектральном диапазоне 2,6 – 3,0 мкм, но даже получающаяся таким образом пленка поглощает излучение не полностью. Отжиг после осаждения в пределах 100-120°C в течение от нескольких до 24 часов используется для стабилизации чувствительности (сенсбилизация).

В работах ГОИ в качестве активатора использовался гидразин гидратный, как и в работах Блюма [85] и Жимсари (M.S. Ghamsari) [81].

Когда скорость осаждения и создание центров зарождения на подложке высока, размер зерна будет уменьшаться, и пленка будет сформирован из очень мелких зерен.

Возможно использование иных компонент [101], например, нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Осажденные с присутствием активаторов ФЧЭ обладают исходной дырочной проводимостью, сразу после осаждения пленки PbS показывают значительную фотопроводимость и стабилизируют свои фотоэлектрические параметры в течение суток после сушки на воздухе при 400 К и полимерной защиты их поверхности.

Нанесенный по технологии ГОИ слой прозрачен для излучения при $\lambda=2,5\text{-}3$ мкм, т.е. изготовленные ФЧЭ имеют $\lambda_{\text{max}}=2,2\text{-}2,3$ мкм. Для обеспечения требований воспроизводимого аналога (AIM-9 Sidewinder) потребовалось вводить отражающее зеркало.

Из-за низких температур при изготовлении подобные ФЧЭ допускают создание контактных золотых электродов под слоем PbS, что было удобно в ряде конструкторских решений.

Короткий по времени технологический цикл изготовления ФР затрудняет, а часто исключает возможность регулирования свойств ФЧЭ во время их изготовления, и поэтому

требует жесткого соблюдения технологического регламента и не допускает технической неряшливости.

Слабым местом ФЧЭ, изготовленных с активатором из гидразина гидратного была высокая их инерционность, которая не позволила им заменить фоторезисторы ФС1, работающие на частоте более 2 кГц.

Эту проблему удалось решить заменой активатора – переход на гидросульфит натрия позволил получить ФЧЭ с τ до 100 мкс.

Согласно [102], дальнейшее усовершенствование этой технологии проводилось в лаборатории Е.А. Красовского А.А. Гольденвейзером, Е.Р. Глобусом, Л.Н. Залевской и др [35] в содружестве с Уральским политехническим институтом (УПИ) (с Г.А. Китаевым) [103, 104], что позволило получать пленки с совершенной структурой PbS [105].

Пленку можно наносить на различные подложки типа кварца, стекол, керамики, титаната стронция, иртрона II и др. Как правило, в качестве материала подложки используется кварц, особенно в том случае, когда на обратной стороне подложки напылен отражатель из золота для того, чтобы излучение вторично проходило сквозь пленку. При нанесении слоя они помещались на держателях из фторопласта в середине объема раствора, активно перемешиваемого во время осаждения слоя.

Как отмечалось в [20] пленки PbS могут быть осаждены на плоские, цилиндрические или сферические поверхности; также подложки могут иметь форму иммерсионных линз, PbS в этом случае осаждается на плоскую поверхность линзы.

В последнее время появились сообщения о создании в УПИ «бескислородных фоторезисторов». У этих ФР исключительно низкая постоянная времени τ , около 10 мкс, шумы определяются излучательной рекомбинацией, однако полного перечня паспортных параметров не приводится, как и неясно, делают эти ли эти ФР серийно (по ТУ) или они являются экспериментальными образцами, т.е. могут ли они использоваться в реально существующих промышленных ОЭС.

Возможно с учетом этих работ в НПО «Орион» разработан фоторезистор ФР-183. Этот ФР обладает τ до 100 мкс и приемлемой чувствительностью.

В начале 90-х гг. вышли ряд работ группы под руководством О.А. Гудаева [106-113], посвященных проблемам химического осаждения пленок PbS на окисленную поверхность кремния.

Отметим, что в настоящее время химический метод широко применяется для осаждения слоев и квантовых точек PbS [54, 81, 94, 95, 100, 114-125].

1.3.2 Высокотемпературные технологии

Высокотемпературную технологию можно разделить на три:

- «вакуумную»
- «физическую»
- «химическую».

1.3.2.1. «Вакуумная» технология

Вакуумная технология близка к изготовлению вакуумных фотоэлементов. Она подробно описано Р. Смитом [10]. Эта технология была разработана в Инженерной лаборатории Адмиралтейства (Admiralty Research Laboratory) (Великобритания) в середине 40-х гг. и изложена Эллиотом [19]. В СССР этот метод получения слоев был развит в работах ГОИ и Московского завода «Сапфир». Эта технология основана на индивидуальном характере производства. Изготовление одного ФР занимает одно рабочее место при продолжительности около 4 часов. Такие ФР широко использовались в спектрометрах, выпускаемых ЛОМО, так и в ряде других ОЭС и служат эталоном стабильности ФР данного типа.

1.3.2.2. «Физическая» технология

Впервые эта технология описана Сосновским, Старкевичем и Симпсоном [23, 24], затем в работах Кэшмана (R.J. Cashman) [17, 18], она упомянута в обзорах Бьюбом [76, 126], Земелем [127].

В СССР этой технологии посвящен ряд фундаментальных работ Б.Т. Коломийца [39-41, 128], С.М. Рывкина [73, 129], П. Герлиха [12], ЛЭТИ и в НИИ ПФ [130].

Выделяются работы под руководством В.Г. Буткевича [35, 102, 131, 132] и цикл работ Ю.А. Зарифьянца с коллегами [133-135].

По этой технологии измельченный очищенный PbS испарялся из тигля при высоких температурах (900-1100 °С). Стекланные (низкотемпературные) подложки, расположенные на расстоянии более 100 мм, предварительно нагревались до температуры несколько выше 100 °С. Процесс проходил при давлении $10^{-4} \div 10^{-5}$ мм рт. ст., сам процесс напыления занимал 10-40 мин. Толщина образовавшегося слоя – 1÷2 мкм. Согласно [44] слои, полученные испарением в вакууме, имеют мелкодисперсную структуру.

В качестве исходного продукта в ней использовался тот же, что и в вакуумных ФР, аморфный PbS особой чистоты, технология которого разработана в институте реактивов АН СССР (И.И. Ангеловым) в 50-х гг. прошлого века.

Для центрального звена этой технологии – напыления слоя PbS использовались как промышленные вакуумные установки, выпускаемые в Калининграде, так и лабораторные, выпускаемые в г. Выборге.

В отличие от вакуумных ФЧЭ производительность ФР физическим методом высока.

Неоднократно делались попытки модифицировать исходный PbS обработкой в SO₂, кристаллизацией по Бриджмену, добавлением в шихту разных окислов свинца, но все они не были промышленно реализованы. Видимо, это связано с тем, что испарение и сублимация в виде пара происходит в стабильной форме PbS при относительно высоком давлении паров PbS (10⁻³ мм рт. ст.) в рабочем режиме напыления.

В качестве тиглей (испарителей) использовались как ленточные варианты из тугоплавких металлов (W и др.), форма которых приведена в справочниках по тонким пленкам, так и графитовые с внешним проволочным нагревателем, а иногда в форме «непроливаемых чернильниц», когда испаритель располагался над диэлектрическими подложками напыляемого слоя. Учитывая возможность газо-жидкостного загрязнения шихты, необходимо использование заслонок, экранирующих поверхность диэлектрических подложек в начальной стадии испарения исходного PbS.

Температура и время процесса регламентируется, равно как и давление газа внутри камеры перед началом напыления слоя. Достаточно строго регламентируется и температура, и ее градиент во время процесса напыления.

Толщина подложки обычно около 0,5 мм. Выбор материала подложки достаточно разнообразен: от Al₂O₃, SiO₂ до различных стекол. Видимо, основным является температура размягчения материала подложки: она должна быть примерно 900 К и определенным образом взаимодействовать с напыленным слоем PbS при дальнейших технологических операциях.

В промышленных условиях вполне обоснованно использование простого фотостекла. Слои активно взаимодействуют со стеклянной подложкой, иногда деформируя ее.

Изъятые из вакуумной установки стеклянные пластины с напыленным слоем PbS имеют толщину этого слоя около 2 мкм с возможным превышением и R_T в несколько кОм. Из-за присутствия избыточных атомов Pb (вакансий серы) пленки PbS обладают проводимостью n -типа.

При контроле в оптическом микроскопе слой PbS должен быть относительно равномерным непрозрачным при рассматривании нити накаливания осветительной лампы.

При создании физической технологии активную роль играли специалисты вакуумной техники, именно под их влиянием процессу вакуумного напыления отводилась особая роль в исследованиях. В НИИПФ были проведены обширные исследования по получению слоев в

«безмасляном» вакууме на установках с магниторазрядными и криогенными насосами с вращающимися относительно источников испарения подложками [102]. Для выравнивания центров кристаллизации были проведены исследования по предварительному созданию таких центров путем нанесения на подложку мономолекулярных пленок тугоплавких металлов, введению подслоя из PbSO_4 и др.

Свеженапыленные слои не обладают фоточувствительностью [136], что объясняется малым временем жизни носителей заряда [137, 34].

Вторая стадия технологии – «очувствление» или окисление в литературе освещена слабо. Обычно говорится об узком диапазоне рабочих температур (до 900 К) и временном градиенте изменения этих температур, что оговаривается и в технологических регламентах. Варианты нормализованных температурных градиентов разнообразны, так же, как и максимальные температуры (постепенный или мгновенный нагрев, разные условия изъятия из реактора – муфельной печи). Общим для всех является использование архаичных муфельных печей (типа МП-2, МП-6 и т.п.) с примитивным контролем температуры как муфеля, так и подложек со слоем PbS .

В слоях, прошедших нагрев в реакторе, в свободной воздушной атмосфере происходит рекристаллизация, легко наблюдаемая в оптическом микроскопе. Обычно толщина слоя при этом несколько уменьшается до 1,4-1,5 мкм. Полученный слой имеет дырочную проводимость.

При высокотемпературном отжиге физических слоев выделяются окислы серы. Размеры кристаллов увеличиваются до 0,4-1,2 мкм, на поверхности кристаллитов образуются кислородсодержащие фазы.

В течение 4÷6 месяцев после высокотемпературного нагрева проходит стабилизация свойств полупроводникового слоя, при которой наблюдается увеличение электрического сопротивления.

После охлаждения в реакторе ФЧЭ помещаются в термостат, где хранятся в относительно сухой атмосфере при 300-320 К. Через 10-30 суток хранения на их поверхность термическим напылением или напылением в тлеющим разряде наносится контактный слой золота толщиной 0,05-0,1 мкм. Использование других материалов считается бесперспективным. Толщина золота должна обеспечивать припайку проволочных выводов низкотемпературным припоем либо приварку к нему тонких золотых выводов. В последнем случае возможно использование подслоя палладия, но он (палладий) не должен соприкасаться со слоем PbS на пути прохождения тока.

Лаковая защита или защита напыленными пленками, указанная в зарубежных работах [20] для ФЧЭ данного типа в отечественной промышленности не используется.

Считается, что температурные воздействия на собранные фоторезисторы с ФЧЭ этого типа имеют большие последствия, чем у вакуумных ФР.

Фоточувствительный слой при высокотемпературном нагреве активно взаимодействует со стеклянной подложкой. При химическом растворении слоя PbS в растворе красной кровяной соли заметно нарушение поверхности подложки, совпадающее с границами напыленного слоя.

Создание технологического регламента в низкотемпературных химических технологиях связано с некоторыми трудностями. Более удобным представлялся двухстадийный цикл изготовления, когда слои PbS, нанесенные из растворов по рецептам, созданным в Германии фирмами ЭЛАК и Цейс проходили процесс «очувствления» по хорошо известной высокотемпературной «физической» технологии.

В конце 50-х гг. высокотемпературный процесс «очувствления» был унифицирован и мог проводиться одновременно как с напыленными в вакууме слоями PbS для будущих ФС 2АН, так и для химически осажденных слоев, используемых для ФС 1-200, разработанных в ЦКБ КМЗ им. С.А. Зверева.

Разработанная в ВЭИ лабораторная технология изготовления фоторезисторов ФС1 с рабочей частотой модуляции излучения 2.2 кГц [43], видимо, была первой в СССР для ФР, предназначенных для работ в импульсном режиме. В ней наблюдаются некоторые технологические особенности при химическом осаждении слоя, но, главное, применен своеобразный и, как в вакуумной технологии, индивидуальный метод очувствления и его визуальный контроль.

Сформированный и «очувствленный» слой при этом методе слабо связан с подложкой, хотя температура печи, в которой «очувствлялся» слой выше обычно используемых при производстве «физических» ФЧЭ.

Без дополнительной защиты подобные ФЧЭ относительно устойчивы к воздействию повышенной влажности окружающей атмосферы, возможно, за счет наблюдаемой оптически равномерной пленки (очевидно окисной) на их поверхности.

1.3.3. Монокристаллические и эпитаксиальные слои

В шестидесятых годах широко исследовались параметры и характеристики фоточувствительных элементов на основе монокристаллических и эпитаксиальных пленок. Возможно, впервые монокристаллический PbS получил Лоусон (Лавсон) (W.D. Lawson) по методу Бриджмена-Стокбергера [138], а также Чесмар и Патли [14]. Большинство полученных ими кристаллов *n*- и *p*-типа имели концентрацию носителей в пределах от 10^{17} до 10^{19} см⁻³ [139]. Эти кристаллы были вырожденными полупроводниками при температурах несколько ниже 500

К. Приготовить лучшие кристаллы с помощью общепринятой методики оказалось невозможным из-за того, что кристаллы получались нестехиометрического состава, что обусловлено особенностями фазовых диаграмм состояния этих соединений [29].

Земел и др. [34] исследовали электрические и оптические свойства эпитаксиальных монокристаллических пленок, выращенных на нагретых подложках из хлористого натрия и хлористого калия.

Кроме самой известной и цитируемой работы [29] необходимо упомянуть работы Скулара [140- 142], Земеля [34, 136, 143-144], Гибсона (A.F. Gibson) [145], Мосса (T.S. Moss) [30] и ряда других исследователей [146- 148]. Известен ряд работ отечественных ученых [149-152], но ни по одной из них не были получены высокочувствительные ФР.

1.4. Основные параметры и характеристики фоторезисторов на основе PbS

В простейшем случае приращение концентрации избыточных носителей за счет их оптической генерации описывается выражением (1.3):

$$\Delta p = g \cdot \tau_p, \quad (1.3)$$

то есть равна произведению скорости генерации носителей заряда g на время их жизни.

$$g = \eta(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot I / h\nu, \quad (1.4)$$

где $\eta(\lambda)$ – эффективный квантовый выход фотоприемника, $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения излучения; I – интенсивность светового потока прошедшего в материал; $h\nu$ – энергия кванта света.

Согласно закона Бугера-Ламберта-Бера, количество световой энергии поглощаемой в единицу времени в единице объема этого вещества

$$\frac{dI}{dx} = I \cdot \alpha(\lambda) \quad (1.5)$$

В терминах потока фотонов можно сказать, что в единицу времени в единице объема поглощается фотонов

$$\frac{dN_\phi}{dx} = \alpha(\lambda) \cdot N_\phi(\lambda), \quad (1.6)$$

где N_ϕ – мощность потока фотонов (облученность ФП).

Особенностью монокристаллов PbS является очень высокий коэффициент поглощения излучения в области 1,5-3 мкм (рисунок 1.2), требующий для оптимизации использования пластину толщиной около 1 мкм, что во много раз тоньше кристаллов ИК ФР, изготовленных из других материалов.

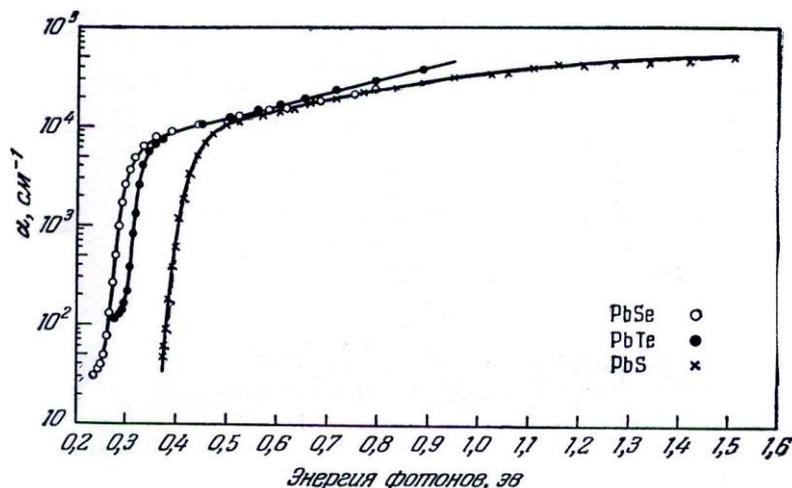


Рисунок 1.2– Зависимости коэффициентов поглощения в халькогенидах свинца от энергии фотона при 300 К [29]

Стационарные концентрации избыточных носителей заряда можно определить в предположении однородной генерации. Поэтому:

$$\Delta n_{CT} = g_n \cdot \tau_n = \eta(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot I \cdot \tau_n / h\nu \quad (1.7)$$

$$\Delta p_{CT} = g_p \cdot \tau_p = \eta(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot I \cdot \tau_p / h\nu \quad (1.8)$$

Под воздействием излучения приращение проводимости фоточувствительной структуры определяется выражением:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma &= q(\Delta n \cdot \mu_n + \Delta p \cdot \mu_p) = q \cdot \Delta p \cdot \mu_p \cdot (1 + b) = \\ &= q \cdot \eta(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot N_{\phi}(\lambda) \cdot \mu_p \cdot \tau_n \cdot (1 + b) \end{aligned} \quad (1.9)$$

где $b = \mu_n / \mu_p$ – отношение подвижностей электронов и дырок, в результате появляется избыточный ток – ток сигнала:

$$\begin{aligned} I_C &= U_{\phi P} \cdot \Delta \sigma \cdot \frac{a \cdot d}{l} = U_{\phi P} \cdot \frac{a \cdot d}{l} \cdot q \cdot \Delta p \cdot \mu_p \cdot (1 + b) = \\ &= \frac{U_0}{2} \cdot \frac{a \cdot d}{l} \cdot q \cdot \mu_p \cdot (1 + b) \cdot \tau_{\text{эфф}} \cdot \eta(\lambda) \cdot \alpha(\lambda) \cdot N_{\phi}(\lambda) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Здесь $U_{\phi P} = U_0 / 2$ – напряжение, приложенное к выводам ФЧЭ в режиме согласованной нагрузки (при $R_n = R_T$), U_0 – напряжение батареи смещения на ФЧЭ и нагрузочном сопротивлении R_n ; d – толщина образца; a – ширина; l – длина, $a \cdot l = A_{\text{эфф}}$; $\tau_{\text{эфф}}$ – эффективное время релаксации фотопроводимости, о связи которого с временем жизни носителей будет сказано несколько ниже.

В системах электротехники и силовой автоматики, регистрирующих излучение высокой эффективности, критерием качества ФР, чувствительности ФП – S_0 , является изменение его проводимости (σ) при нормированной мощности излучения:

$$\Delta\sigma = q \cdot \eta(\lambda) \cdot \tau \cdot N_{\phi} \cdot \mu, \quad (1.11)$$

где τ – постоянная времени ФР, ассоциируемая со временем жизни возбужденных излучением носителей фототока ($\tau_{\text{эфф}}$); μ – подвижность носителей тока.

Согласно ГОСТ 17772, вводятся следующие величины:

Интегральная чувствительность фотоприемника (ФП) к немонахроматическому излучению определяется как отношение изменения электрической величины на выходе ФП, вызванной падающим на него излучением, к количественной характеристике этого излучения, представленной любой энергетической или фотометрической величиной:

$$S_U = \frac{U_c}{\Phi_{\text{э}}}, S_I = \frac{I_c}{\Phi_{\text{э}}}, \quad (1.12)$$

где $U_c(I_c)$ – среднеквадратическое значение напряжения (тока) фотосигнала, $\Phi_{\text{э}}$ – действующее значение потока излучения.

В светотехнике и силовой автоматике источником излучения ($\Phi_{\text{э}}$) служит лампа накаливания с температурой 2360 и 2850 °С. Для ОЭС, служащих для обнаружения и сопровождения объектов с малой интенсивностью излучения применяются эталонные источники в виде макета абсолютно черного тела (АЧТ), нагреваемого при измерении параметров ФР из PbS в отечественной практике до 300 °С и по данным зарубежных источников – до 500 °С.

В этом случае поток излучения рассчитывается по формуле:

$$\Phi_{\text{э}} = \frac{\sigma_{\text{СБ}} \cdot (T_1^4 - T_0^4) \cdot F \cdot A_{\text{эфф}} \cdot \beta}{\pi \cdot L^2}, \quad (1.13)$$

где $\sigma_{\text{СБ}}$ – постоянная Стефана-Больцмана; T_1 – температура полости АЧТ, К; T_0 – температура выходной диафрагмы АЧТ, К; F – площадь отверстия диафрагмы АЧТ, см²; $A_{\text{эфф}}$ – эффективная фоточувствительная (облучаемая) площадь фотоприемника, см²; L – расстояние между диафрагмой АЧТ и плоскостью чувствительного элемента ФП, см; β – коэффициент формы модуляции потока излучения.

Чувствительность фотоприемников к монохроматическому излучению на частоте f может быть определена по формуле [153]:

$$S_{U_f} = \frac{S_{U_0}}{\sqrt{1 + (2\pi f \cdot \tau)^2}}, \quad (1.14)$$

где τ – постоянная времени прибора, S_{U_0} – значение чувствительности при малой частоте модуляции излучения.

В настоящее время принято определять вольттовую, а не токовую чувствительность фотоприемников, т.е. принято измерять напряжение сигнала, а не ток сигнала. Поэтому индекс U будет в дальнейшем опущен, будут использоваться обозначения S_0 и S_f .

Типичная зависимость напряжения сигнала от частоты представлена на рисунке 1.3.

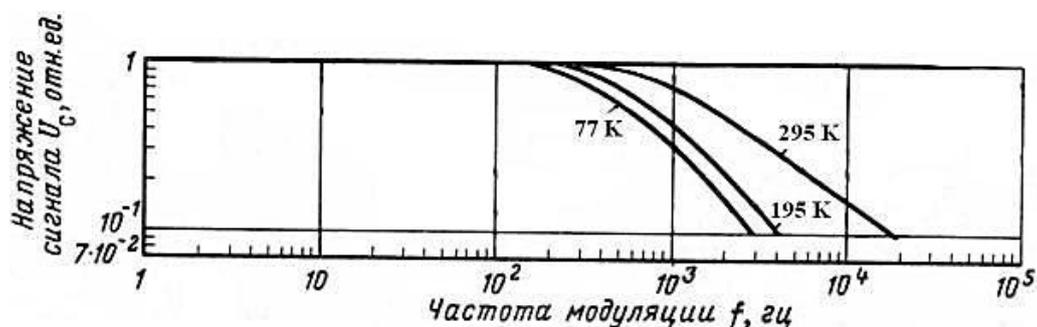


Рисунок 1.3– Частотная характеристика фоторезисторов на основе PbS

Из формулы (1.15) можно определить постоянную времени ФР:

$$\tau_{эфф} = \frac{1}{2\pi \cdot f_{сп}} \quad (1.15)$$

где $f_{сп}$ – частота модуляции потока излучения, при которой величина сигнала снижается в e раз (рисунок 1.4).

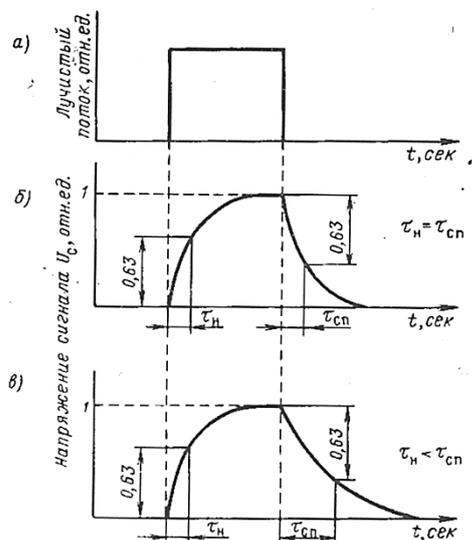


Рисунок 1.4 –Характер нарастания и спада напряжения сигнала при воздействии на ФП импульса света прямоугольной формы (а) для случая линейной (б) и квадратичной (в) рекомбинаций

Постоянная времени фоторезистора связана с механизмами восстановления проводимости ФР после воздействия поглощенного излучения, что отражено в [42].

Для полноты характеристик фотоприемников в документации обычно оговариваются следующие параметры и характеристики:

$S_{U\lambda_{\max}}$ – *вольтовая чувствительность в максимуме* спектральной чувствительности, определяется по формуле:

$$S_{U\lambda_{\max}} = S_U / K_u,$$

где K_u – коэффициент использования излучения:

$$K_u = \int_0^{\infty} R_{\lambda} \cdot \xi_{\lambda} \cdot d\lambda / \int_0^{\infty} R_{\lambda} d\lambda = \int_0^{\infty} R_{\lambda} \cdot \rho_{\text{омн}}(\lambda) \cdot d\lambda / \sigma_{\text{СБ}} \cdot T^4, \quad (1.16)$$

где R_{λ} – спектральная плотность потока излучения, Вт/(мкм·см²); $\rho_{\text{омн}}(\lambda)$ – значение относительной чувствительности спектральной характеристики фотоприемника на длине волны.

ОЭС, создаваемые для контроля за объектами с малыми угловыми размерами, основываются на преобразовании импульсных сигналов, создаваемых ими при сканировании ОЭС окружающего пространства. В этих системах нормируется рабочая частота модуляции, соответствующая излучению исследуемого объекта.

В таких системах критерием чувствительности служит не приращение проводимости ($\Delta\sigma$) определяется выражением (1.12), а $\Delta\sigma/\sigma_0$, отнесенное к эффективному значению мощности излучения при фиксированной частоте модуляции, определяемой по формуле (1.14). Проводимость определяется концентрацией носителей тока в стационарном состоянии.

$$\sigma_0 = q(n_0 \cdot \mu_n + p_0 \cdot \mu_p) \quad (1.17)$$

В выражении $S \propto \Delta\sigma/\sigma_0$ роль подвижности носителей тока исключается.

Создаваемые для обнаружения предельно малых облученностей ОЭС должны отфильтровывать возникновение помех как на исследуемом фоне, так и внутри самой системы.

Для фотоприемников, чувствительных в ИК области необходимым является учет и оценка собственных шумов ФР. С этой целью используют понятие спектральной плотности мощности шума $P_u(f)$, при этом выделяют:

- *тепловой шум* или *шум Джонсона-Найквиста (Johnson-Nyquist)*:

$$P_u(f) = \frac{\overline{U_u^2}}{\Delta f} = 4kT_d R, \quad (1.18)$$

где U_u – среднеквадратическое значение напряжения шума; Δf – полоса пропускания измерительного тракта; T_d – рабочая температура ФР, К; R – электрическое сопротивление ФР;

- *генерационно-рекомбинационный шум* (ГРШ), являющийся следствием флуктуации скорости генерации и рекомбинации носителей и определяющийся выражением:

$$P_u(f) = \frac{4U_{\Phi P}^2}{V} \cdot \frac{(b+1)^2}{(bn+p)} \cdot \frac{np}{n+p} \cdot \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad (1.19)$$

где $V = A_{эфф} \cdot d$ – объем полупроводникового слоя; n, p – концентрации электронов и дырок в образце;

- *шум типа $1/f^\alpha$* или *фликкер-шум* называется так в силу обратной зависимости шума от частоты:

$$P_u(f) = \frac{\overline{U_u^2}}{\Delta f} = \frac{AU_{\Phi P}^2}{f^\alpha}, \quad (1.20)$$

где A и α – некие коэффициенты, зависящие от многих факторов.

Если использовать не напряжение, а токи смещения, можно получить формулу, объединяющую все виды шумов:

$$P_i(f) = \frac{\overline{I_w^2}}{\Delta f} = \frac{B \cdot I_{\Phi P}^2}{f^\alpha \cdot V} + \frac{4I_{\Phi P}^2 \overline{\Delta p^2}}{p^2 \cdot V} \frac{\tau}{1+(2\pi \cdot f)^2 \tau^2} + \frac{4kT_d}{R} \quad (1.21)$$

где $I_{\Phi P}$ – ток смещения ФР; V – объем ФЧЭ; q – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; $p, \overline{\Delta p}$ – концентрация дырок и среднее значение концентрации избыточных дырок в фоторезисторе; τ – время жизни носителей заряда.

В низкочастотной области шумы (предположительно) определяются процессами флуктуации проводимости образца за счет флуктуации числа носителей и/или их подвижности. Процессы, определяющие эти флуктуации, имеют различные постоянные времени. Часто в среднем диапазоне частот усилительного устройства можно выделить участок «белого» шума, где $\overline{U_u^2}$ не зависит от частоты. На рисунке 1.5 приведен классический вид спектра плотности мощности шума (СПМШ) фотоприемника.

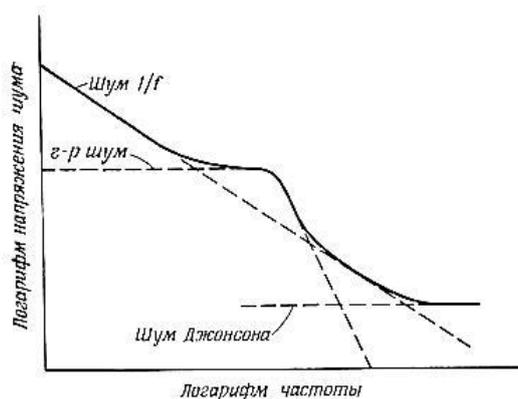


Рисунок 1.5 –Общий вид СПМШ фотоприемников

Обычно *спектр шума* (частотная характеристика шума) определяется его генерационно-рекомбинационной составляющей, описанной Ван дер Зилом [156] и подтвержденной рядом работ под руководством Р. Петрица [155]. Практически же в ряде случаев существенна так называемая избыточная компонента шума, подробно описанная в ряде работ [3, 27, 76, 157]. Соотношение компонент генерационно-рекомбинационного шума (ГРШ) и шума типа $1/f^\alpha$ (избыточного) осложняет анализ и расчеты характеристик ФП.

В работе Петрица [60] высказывается положение, согласно которому первичный ГР шум представляет собой флуктуации носителей заряда (дырок) в кристаллах. Спектр ГР шума представляется в виде $1/(1 + \omega^2 \tau_s^2)$, τ_s – постоянная времени фотопроводимости. Этот спектр имеет такой же вид, как частотная зависимость напряжения сигнала при переменном излучении.

К основным параметрам фотоприемников относятся:

Φ_n^* – *удельный порог чувствительности* ($\text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$) – величина, обратная удельной обнаружительной способности:

$$\Phi_n^* = \frac{\Phi_\varepsilon \cdot U_{ш}}{U_c \cdot \sqrt{A_{\varepsilon\phi\phi} \Delta f}}; \quad (1.22)$$

D^* – *удельная обнаружительная способность* ($\text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$), рассчитываемая по формуле:

$$D^* = \frac{U_c \sqrt{A_{\varepsilon\phi\phi} \Delta f}}{\Phi_\varepsilon \cdot U_{ш}} = \frac{S_{U_0} \sqrt{A_{\varepsilon\phi\phi} \Delta f}}{U_{ш}}, \quad (1.23)$$

где U_c – среднеквадратическое значение напряжения фотосигнала, $A_{\varepsilon\phi\phi} = l \cdot b$, (l – длина, b – ширина)– эффективная площадь фоточувствительного элемента (ФЧЭ); Δf – эквивалентная

полоса пропускания усилительного устройства; $U_{ш}$ – среднее квадратическое значение напряжения шума.

Вольтовую чувствительность (S_{U_0}) и D^* обычно определяют, исходя из температур источника излучения – абсолютно черного тела (АЧТ): 300 °С, 100 °С или 500 К (S_{300} , S_{500} , D^*_{300} , D^*_{500}).

Типичные характеристики представлены на рисунках 1.6.

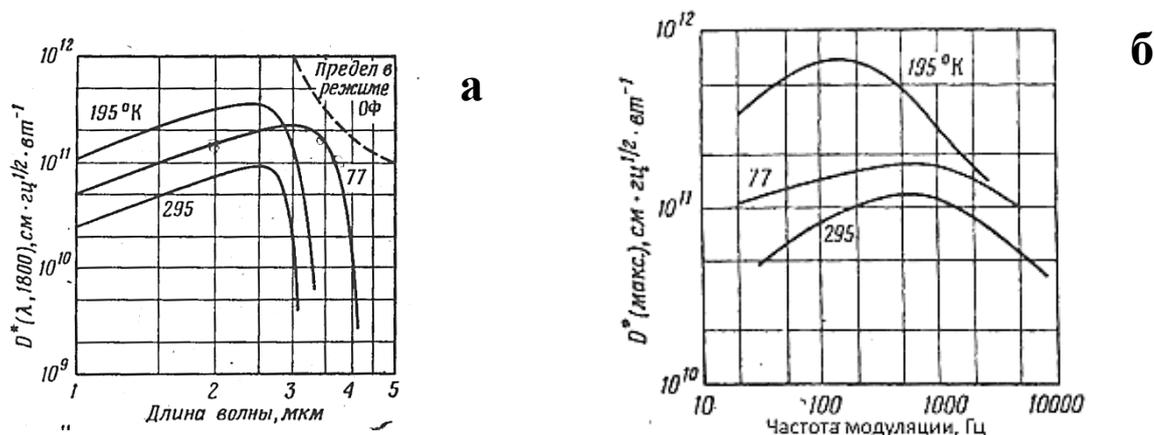


Рисунок 1.6 – Зависимость D^* от различных факторов [3]:
а) – $D^*(\lambda)$ для различных T ; б) – Зависимость D^* от частоты модуляции

Как видно из рисунка 1.6,а, в длинноволновой области (за максимумом) обнаружительная способность падает по линейному закону. Поведение характеристики в коротковолновой области объясняется тем, что данные кривые построены для равноэнергетического спектра.

Важно отметить, что по данным [11] кривые спектрального распределения чувствительности для поликристаллических слоев и монокристаллов очень сходны. При уменьшении толщины полупроводникового слоя максимум чувствительности несколько смещается в сторону коротких длин волн и, наоборот, с увеличением толщины слоя этот максимум смещается в сторону длинных волн.

Удельное сопротивление искусственных монокристаллов при комнатной температуре лежит обычно в пределах $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Ом·см, тогда как удельное сопротивление поликристаллических слоев при тех же условиях оказывается, как правило, на два порядка выше. Это различие связано в основном с разницей в подвижностях, а не в концентрациях носителей заряда.

На рисунке 1.6,а пунктиром представлена кривая предельного значения параметра D^* для идеального ФП. Идеальный ФП работает в режиме ограничения фоном (ОФ или *BLIP* – background limited infrared photo detector), то есть шум его определяется флуктуациями фонового излучения. Это понятие ввели Бурштейн (E. Burstein) и Пикус (G.S. Picus) [158]:

$$D_{\lambda \text{ ОФ}}^* = \frac{\lambda_{\text{max}}}{hc \cdot \sqrt{2N_{\Phi}}}, \quad (1.24)$$

Это соотношение для $\lambda_{\text{max}}=2,5$ мкм, $f=2$ кГц дает значение $1 \cdot 10^{11}$ Вт⁻¹·см·Гц^{0,5}.

Применительно к пленкам PbS корректнее было бы определить предельное $D_{\lambda_{\text{max}}}$, исходя из предельно малой концентрации термогенерированных носителей при $T=300$ К, а не из мощности флуктуации фона.

Для идеального детектора частотный спектр шума был бы идентичен сигналу или чувствительности и, следовательно, обнаружительная способность не имела бы зависимость от частоты [159].

Спектральные зависимости чувствительности PbS изучены Моссом и Сканлоном [33, 153, 154, 160].

Спектральная характеристика $S(\lambda)$, вольтовая чувствительность S_u , обнаружительная способность D^* , постоянная времени релаксацию фотопроводимости τ , и темновое сопротивление ФР R_T относятся к паспортным параметрам, сложнее обстоит дело с частотной характеристикой шума ФП, влияющей на значение $D^*(f)$.

Весьма характерно [11], что при различных внутренних сопротивлениях фоторезисторов характер их спектральных зависимостей чувствительности остается один и тот же при равной толщине полупроводникового слоя. При уменьшении толщины полупроводникового слоя, как было сказано выше, максимум чувствительности несколько смещается в сторону коротких длин волн и, наоборот, с увеличением толщины слоя этот максимум смещается в сторону длинных волн.

Спектральные зависимости стандартных и сильно окисленных пленок, полученных химическим осаждением, согласно [20], аналогичны друг другу и, в то же время, отличаются от зависимостей для неокисленной пленки. Окисленные материалы сохраняют свой отклик вплоть до высоких энергий фотонов, а отклик неокисленных пленок спадает с ростом энергии фотонов. Локальные изменения потенциального барьера между кристаллитами, возникающие из-за произвольного распределения примесей, и, предположительно, влияют на форму спектра. Изменения потенциала приводят к появлению “хвостов” в запрещенной зоне и, таким образом, уменьшают пороговую энергию поглощения. Несоответствие спектральной характеристики теории может также означать, что ширина запрещенной зоны материала увеличилась под влиянием кислорода.

Фотопроводимость увеличивается благодаря разделению носителей на центрах захвата, вызванных вариациями потенциала, и, следовательно, время жизни уменьшится с увеличением энергии возбуждения фотона. Важным результатом, по мнению Джонсона (Т.Н. Johnson,) [20], является то, что величина коэффициента поглощения почти не зависит от использования окислителя, в то время как величина фотоотклика зависит. Главные различия в характеристиках детекторов на пленках трех типов (неокисленные, стандартно окисленные и сильно окисленные), по всей видимости, объясняются в терминах изменения времени жизни свободных носителей [98]. Это не согласуется с моделью фотопроводимости, которая основана на чувствительных центрах, присутствующих только в окисленных материалах.

В этой связи в работе [20] отмечено, что очень тонкие пленки стандартного материала дают значения D^* , сравнимые с теми, которые можно было бы ожидать масштабированием более толстых пленок. Эти тонкие пленки были настолько тонки, что островки, образованные отдельными зернами, привели к высокому сопротивлению пленки.

Гашение фотопроводимости при повышенных температурах, отмеченная в [20], отвечает энергия активации 0,23 эВ. Если интерпретировать эти результаты в терминах сенсibiliзирующих центров, то они должны находиться приблизительно на 0,23 эВ ниже дна зоны проводимости. Именно это значение связывается с энергетическими центрами захвата, образованных при сенсibiliзации структур (введении кислорода).

Из трех типов пленок (по степени окисленности) стандартная наименее всего чувствительна к поглощению кислорода; более тонкие пленки, то есть из одного или двух покрытий, более чувствительны к поглощению кислороду, чем четырехслойные пленки и, наконец, неокисленный материал не может быть сделан чувствительным как абсорбцией, так и десорбцией кислорода [20].

По данным Мосса [153] время, необходимое для первичного процесса – поглощения фотона – весьма мало, около 10^{-14} с. Однако хотя образование свободных носителей начинается немедленно, проходит некоторое время, прежде чем избыточная концентрация носителей достигает стационарного значения, соответствующего максимальному сигналу для данного значения облученности.

Установлено, что образование токового сигнала и его исчезновение по выключении освещения представляют собой простые экспоненциальные процессы с единственным значением постоянной времени τ , хотя иногда обнаруживаются и два различных значения постоянной времени [161].

Используя статистику Шокли-Рида, Земел и Варела (J.O. Varela) [127] для химически осажденных пленок с малой концентрацией носителей установили, что лимитирующей стадией рекомбинации является захват дырок на рекомбинационных центрах.

Характеристики так называемых оптимальных приемников совпадают достаточно хорошо у образцов, изготовленных различными фирмами [3, 76, 157]. Обычно приводятся следующие значения для ФР: D_{λ}^* при рабочих температурах 295, 193 и 77 К и угле поля зрения 60° составляет $(0,8...1,5) \cdot 10^{11}$, $(4...6) \cdot 10^{11}$, $(1,5...2,5) \cdot 10^{11}$ см·Гц^{1/2}/Вт при теоретическом значении $D_{\lambda_{\max}}^* = 5,8 \cdot 10^{12}$ Вт⁻¹·см·Гц^{1/2}; $S_{V\lambda_{\max}} = (1...400) \cdot 10^4$ В/Вт; $\lambda_{\max} = 2,4$ мкм; постоянная времени равна 0,1...0,5 мс при комнатной и несколько миллисекунд при более низких температурах [31].

Параметры этих фотоспротивлений далеки от идеальных, а сами приборы работают не в режиме ограничения фоном.

Если исключить компоненту избыточных шумов и определить концентрацию свободных носителей тока как термоионизованную, то можно рассчитать D^* при создании ФР на монокристаллических пленках при их достигнутых параметрах (τ , p , $\eta(\lambda)$) и сравнить с «идеальным» фотоприемником для данного диапазона длин волн ИК излучения, ограничивающего его D^* только флуктуациями фонового излучения.

1.4.1. Время релаксации и время жизни носителей тока

Как было сказано в первом разделе, переход от монокристаллических к поликристаллическим слоям (кроме экономической составляющей) был определен именно возможностью получения необходимого времени жизни основных носителей заряда. Время релаксации фотопроводимости (время жизни дырок с концентрацией p_1) в монокристаллах PbS определяться оже-рекомбинацией носителей: $p_1^2 \cdot \tau = (2\div 3) \cdot 10^{27}$ см⁻⁶·с при эффективном сечении рекомбинации $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-35}$ см², согласно работе [78], что не позволяет на основе этих монокристаллов получать ФП, пригодные для реальных ОЭС.

Р. Петриц в работе [60] показал, что все основные характеристики ФР связаны с временем релаксации фотопроводимости (временем жизни носителей). Исходя из выражения

$$\frac{d\Delta p}{dt} + \frac{\Delta p}{\tau} = g, \quad (1.25)$$

Чувствительность фоторезисторов, согласно (1.12), (1.13) и (1.17), определяется следующим образом:

$$S_f \sim \frac{\Delta \sigma}{\sigma_0 \cdot \Phi_0(\lambda)} \sim \frac{\eta(\lambda) \cdot \tau}{p \cdot d \cdot \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} = \frac{S_{U_0}}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (1.26)$$

где d – толщина слоя.

На основе рассмотрения процесса рекомбинации можно показать, что фоточувствительность прямо пропорциональна времени сохранения изменения проводимости [162-164].

Напряжение ГРШ при малых концентрациях свободных электронов, согласно (1.26) и работе [60]:

$$U_{удГР} = 2 \cdot \left(\frac{\tau}{d \cdot p} \right)^{0,5} \cdot \frac{U_{ФР}}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}. \quad (1.27)$$

Тогда удельная обнаружительная способность:

$$D^* = \frac{\tau^{0,5}}{\sqrt{d \cdot p}} \cdot \Delta f^{1/2} \cdot (A_{эфф})^{1/2} \quad (1.28)$$

В формулах (1.26)÷(1.28) большое значение играет общий множитель – $\tau/(d \cdot p)$, где τ – время жизни основных носителей; p – концентрация основных носителей, d – толщина фоточувствительного слоя.

Таким образом, согласно выражению (1.28) для увеличения D^* необходимо увеличивать τ , а для улучшения частотных свойств – уменьшать, т.е. необходимо технологическими методами оптимизировать характеристики ФР. Отсутствие связи между τ и D^* возможно из-за наличия у ФР избыточного шума.

Связь пороговой чувствительности со временем жизни широко обсуждалась в литературе. Джонс (R.C. Jones) [159] на основе исследований МакАлистера предложил в качестве меры качества охлаждаемых и неохлаждаемых фотоэлементов связь между чувствительностью и постоянной времени: $\tau \cdot \Phi_n = 15$, где τ – постоянная времени в микросекундах. Φ_n , выражено в микроваттах. Однако по другим данным в физических фоторезисторах $\tau \cdot \Phi_n = 47$ по данным [24]; $\tau \cdot \Phi_n = 12,6$ по данным [10]; в химических $\tau \cdot \Phi_n = 115$ по данным [10]. По другим данным [157; 162, 163, 164] экспериментально подтверждено, что пороговая чувствительность обратно пропорциональна постоянной времени.

Естественно, что τ определяет частотные (инерционные) свойства ФР и, следовательно, всей ОЭС в целом, поэтому ее роль крайне велика.

На постоянную времени огромное влияние оказывают ловушки захвата. Следуя моделям, рассмотренным Роузом (A. Rose) [162] и С.М. Рывкиным [42], и используя только один уровень прилипания с концентрацией N_t , можно записать уравнение непрерывности для электронов, находящихся в зоне проводимости:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{\tau_n} - R_{3ax}^n + R_{603}^n = G - \frac{n}{\tau_n} - \gamma_n \cdot n \cdot (N_t - n_t) + \gamma_n \cdot n_t \cdot N_{Ct} \quad (1.29)$$

И для электронов, захваченных ловушками:

$$\frac{\partial n_t}{\partial t} = \gamma_n \cdot n \cdot (N_t - n_t) - \gamma_p \cdot n_t \cdot N_{Ct}, \quad (1.30)$$

где $G = g \cdot d \cdot a \cdot l$ – объемная скорость генерации электронов в зону проводимости, N_t – концентрация уровней прилипания (ловушек), n_t – число занятых ловушек, $(N_t - n_t)$ – число свободных ловушек, γ_n – коэффициент захвата неравновесных дырок ловушками, эффективная плотность состояний, приведенная к уровню ловушек определяется выражением:

$$N_{Ct} = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_t}{kT}\right). \quad (1.31)$$

В этом случае приращение избыточной проводимости будет определяться следующим образом:

$$\Delta\sigma = q \cdot \mu_p \cdot p \cdot (1 + b + bM) \quad (1.32)$$

где $b = \mu_n / \mu_p$, $M = \left(1 + \frac{N_t}{N_{Ct}}\right) = \frac{N_{Ct} + N_t}{N_{Ct}} \gg 1$ постоянная релаксация фотопроводимости растет согласно выражению: $\tau_\phi = M \cdot \tau$.

1.5. Фоторезисторы на основе халькогенидов свинца

ФР по своим ограничениям в геометрических размерах и оптическим характеристикам должны согласовываться с конкретными ОЭС. В ряде случаев, особенно для многоэлементных систем, ограничения размеров элемента доходит до единиц микрометров. В линейчатых многоэлементных ФП требуется высокая равномерность фотоэлектрических параметров, что не должно искажаться оптической неоднородностью входных окон ФР, через которые проходит излучение.

В первых работах НПО «Орион» (в 50- гг. – НИИ-801) использовались монолитные конструкции из фторопласта-3, герметизируемые эпоксидно-полиамидным компаундом [35]. Аналогична им конструкция серийного ФС1М, изготавливаемого на заводе «Сапфир». Как и в работах фирмы ELAK (Германия), в СССР в начале 60-х гг. использовались входные окна из телевизионной слюды, приклеенные или приваренные к металлическому корпусу ФР. В конце 60-х гг. стали применяться входные окна из просветленного германия, припаянные к корпусу специальным припоем.

В 70-х гг. были распространены конструкции с входными линзами из лейкосапфира (Al_2O_3), в которых ФЧЭ были склеены с иммерсионными линзами из фтористого лития или фианита (ZrO_2).

К концу 60-х гг. в общей конструкции технологии корпуса ФР приблизились к изделиям электровакуумной техники. Существенным отличием было широкое использование для герметизации низкотемпературных припоев типа ПОС 61 или $\text{Sn}+3\%\text{Ag}$, хотя преобладающим была дуговая электросварка или сварка с помощью электронного луча (ФС2АН, ФЭ47).

Формирование ФЧЭ по их размерам проводилось либо с помощью лазерного луча, испаряющего слой PbS с диэлектрической подложки, либо методом жидкостной фотолитографии. В вакуумных ФР ограничение размеров ФЧЭ обеспечивалось нанесением на стекло подложки глубоких каналов, которые не заполнялись PbS при перегонке его слоя на графитовый контактный растр и служили границами ФЧЭ.

Во всех остальных (кроме вакуумных) ФР контактный растр изготовлялся из тонкого слоя золота, наносимого методом термического напыления в вакууме, либо катодным распылением в тлеющем разряде в аргоне или воздухе. Контакты на основе серебра применялись при вспомогательных (промежуточных) грубых оценочных измерениях. Напыленные слои палладия служат для улучшения механического контакта золота с диэлектрической подложкой.

Общим смыслом при создании конструкции и технологии герметизации в него ФЧЭ было создание для этого слоя комфортной газовой атмосферы. Всегда считалось недопустимым воздействие на сформированный ФЧЭ паров воды. Иногда требования к степени сухости воздушной среды вокруг ФЧЭ превышали применяемые в электровакуумном производстве.

В конце 60-х гг. было установлено, что степень сродства ФЧЭ с парами воды зависит от технологии его формирования. У ФЧЭ, изготовленных низкотемпературным химическим способом, она наименьшая, но особенно велика у части ФЧЭ, сформированным вакуумным напылением с высокотемпературным нагревом на воздухе.

После ряда отказов были приняты меры по исключению во внутренней полости ФР деталей и материалов, способных поглощать воздух при длительном хранении. Клеи и используемые компаунды должны проходить полную полимеризацию до окончательной герметизации корпуса.

Длительное время на особенности конструкции ФР технологию его сборки влияло мнение о сильном (вредном) влиянии локального нагрева ФЧЭ как при присоединении к нему проволочных выводов, так и при полной герметизации корпуса. Оно было необоснованно и, видимо, связано с использованием ФЧЭ, не стабилизированных во времени. Время стабилизации зависит от особенностей технологии и иногда достигает года, как было принято

при изготовлении ФР фирмой ELAK. Во время стабилизации возрастает R_T . Сама по себе величина R_T практически не влияет на основные параметры ФР и ее ограничение связано с состоянием уровня электротехники изделий ОЭС, но удобство, простота его измерения как на отдельном ФР, так и в составе ОЭС невольно приводило в ряде случаев к использованию ее как оценочного параметра.

В некоторых ФР, например, в ФР 183 в конструкцию входили полосовые оптические фильтры, ограничивающие спектральную характеристику ФЧЭ [35].

1.6. Постановка задачи

Выводы из литературного обзора:

1. В реальных ОЭС рабочая частота, частота сканирования излучения, лежит в диапазоне 50-2000 Гц. Это требует значений времени жизни носителей заряда τ у ФР от 50 до 600 мкс, что намного превышает наблюдаемые значения в монокристаллах, поэтому использование поликристаллических ФЧЭ с высоким значением τ является единственно возможным.

2. Учитывая спектральную область работы ФР, всеми явлениями, связанными с квадратичной и поверхностной (характерной, например, для ФР на основе InSb) рекомбинациями, можно пренебречь.

3. В литературе имеются достаточно противоречивые данные о связи основных параметров (чувствительности и удельной обнаружительной способности) с другими характеристиками, в том числе с постоянной времени релаксации τ .

Нерешенные задачи

1. Не определены причины возникновения дефектов, наблюдаемых у ФЧЭ в процессе хранения и эксплуатации, и, тем более, не определены связи их с феноменологическими параметрами полупроводникового слоя.

2. Не определены реальные способы получения ФЧЭ с $\tau = 80 \dots 130$ мкс (при $\Phi_n \leq 2 \cdot 10^{-9}$ Вт/см Гц^{1/2}). Выход таких ФЧЭ мал и неустойчив, дополнительные обработки сформированных ФЧЭ часто не обеспечивают стабильность параметров.

3. Не установлены причины нестабильности (ухудшения параметров) при многократных термотренировках +65...80 °С и при длительном хранении при повышенной температуре.

4. Не установлено, как и на какие параметры влияет нахождение ФЧЭ в увлажненной атмосфере на разных технологических стадиях его изготовления.

5. Сохраняется разрыв между представлениями о механизме фотопроводимости ФР из PbS, развитыми отечественной физикой [41, 73], (НПО Орион) и зарубежной (прежде всего SBRC). Не уделено надлежащего внимания «легко связанному» или «обратимому» кислороду.

Основные задачи исследований:

1. Выявление взаимной связи между основными параметрами ФР (чувствительностью S_0 и удельной обнаружительной способностью D^*) и феноменологическими параметрами твердого тела.

2. Выявление и разработка методов улучшения частотных свойств фоторезисторов в *уже сформированной структуре ФЧЭ*.

2 Методы исследования фоточувствительных слоев и фоторезистов на основе сульфида свинца

2.1 Исследование фотоэлектрических параметров

2.1.1 Установки для измерения фотоэлектрических параметров

Основными измерительными стендами для измерения фотоэлектрических параметров являлись две установки: К54.410, разработанная НПО «Орион» и изготовленная на заводе «Кварц» и изготовленная на заводе «Сапфир» установка ИФР-3. Обе установки позволяли определить значение напряжения сигнала и шума на разных частотах (установка К54.410 на частотах 400, 800 и 1200 Гц, а установка ИФР-3 на частотах 800 и 2000 Гц). Структурная схема установок показана на рисунке 2.1.

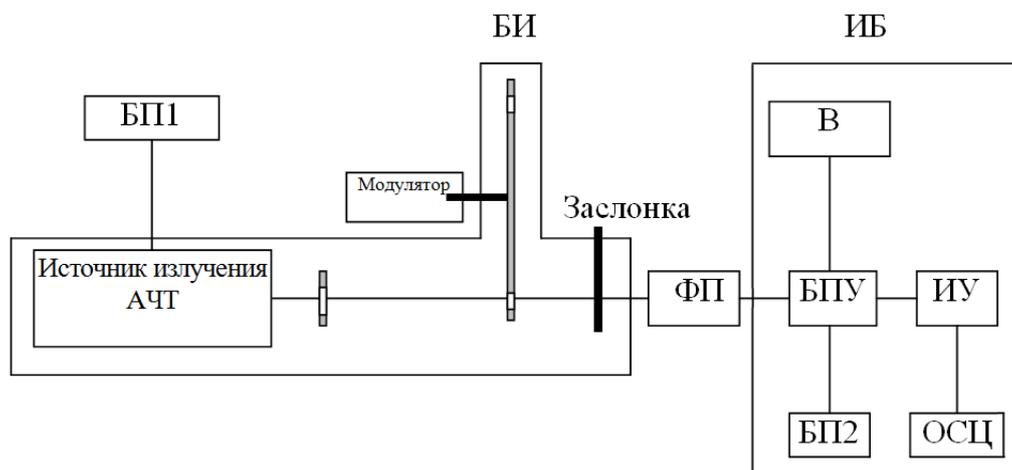


Рисунок 2.1 – Структурная схема установки для измерения параметров ФЧЭ

В состав блока излучателя (БИ) входят: источник излучения – АЧТ с подключенными к нему контактным термометром и блоком питания (БП1), благодаря которым осуществляется точная настройка температуры АЧТ; модулятор излучения – перфорированный диск, вращающийся с фиксированной частотой (в зависимости от модели она варьируется от 400 до 2000 Гц); заслонка, которая перекрывает поток излучения во время измерения шумового сигнала на ФП.

В состав измерительного блока (ИБ) входит: БПУ – блок предварительного усиления; БП2 – блок питания измерительной части установки; ИУ – измерительный усилитель; ОСЦ – осциллограф; В – вольтметр; ФП – фотоприемник, в специальном металлическом корпусе.

Краткий принцип работы установок.

При измерении параметров ФЧЭ в качестве источника излучения обычно используется модель абсолютно черного тела (АЧТ), представляющая собой изотермическую замкнутую полость с площадью отверстия много меньше внутренней поверхности полости. В этом случае действующее значение потока излучения, определяется по формуле (1.13).

Измерение сигнала: излучение, соответствующее заданной температуре АЧТ, проходит через модулятор и при открытой заслонке попадает на фоточувствительную площадку образца. При этом происходит изменение концентрации носителей заряда (генерация), следовательно, изменяется проводимость фоточувствительного слоя. Это изменение проводимости фиксируется как изменение напряжения, падающего на нагрузочном сопротивлении (R_n), включенном последовательно с ФР. (В качестве нагрузочного сопротивления используется магазин сопротивлений, позволяющий выбирать сопротивление нагрузки от 50 кОм до 3 Мом). Обычно $R_{ФР} \geq R_n$. Действующее значение изменения напряжения измеряется с помощью встроенного вольтметра, форма сигнала контролируется осциллографом.

Измерение шумовых характеристик: процесс измерения шумовых характеристик идентичен измерению параметров сигнала, за исключением положения заслонки, установленной после диафрагмы модулятора. Для снятия шумовых характеристик она закрыта и тем самым перекрывает поток излучения от АЧТ.

С помощью данной установки измеряются параметры U_c и $U_{ш}$ при фиксированном значении $U_{ФР}$.

Из этих данных можно определить такие параметры как вольтовая чувствительность и обнаружительная способность (S_f и D^*). А также значение постоянной времени релаксации фотопроводимости (времени жизни носителей тока) (τ), используя значения фотосигнала фотоприемника на двух частотах. Так, исходя из выражений (1.13) и (1.15), получается формула:

$$\tau^2 = \frac{(\kappa_0^2 - 1)}{4\pi^2 \cdot (f_2^2 - f_1^2 \kappa_0^2)} \quad (2.1)$$

где $k_0 = U_{C1}/U_{C2}$, при условии, что $U_{C1} > U_{C2}$ при $f_1 < f_2$.

Необходимо отметить, что именно установка К54.410 является основной для оценки качества промышленных ФР в России.

Для исследования влияния повышенных температур на сопротивление ФЧЭ использовалось приспособление, схематическое изображение которого приведено на рисунке 2.2.

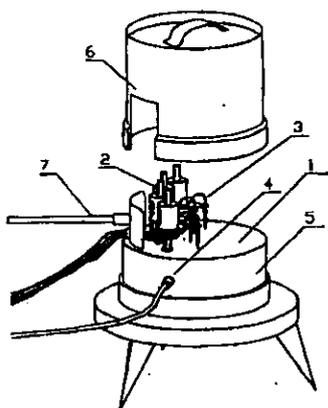


Рисунок 2.2 – Приспособление для исследования зависимости значения сопротивления от температуры [165]:

- 1 – нагреватель, 2 – прижимающие цилиндры,
3 – керамические трубки, 4 – терморезистор,
5 – электрическая плитка, 6 – колпак,
7 – трубка для напуска воздуха

Она включает массивную плиту (1) из нержавеющей стали диаметром 12 см и толщиной 1 см, которая помещена на электрический нагреватель (5), питаемый от ЛАТР-2. Электрический нагреватель позволяет нагревать плиту до 600^oС. В плите сделан паз, в который помещается платиновый терморезистор для контроля температуры. Плита накрывается колпаком (6) из нержавеющей стали, в который через специальную трубку (7) может напускаться воздух. Использовались контакты, прижимающиеся под действием силы тяжести цилиндров (2), скользящих по направляющим. Для точечных контактов к образцам использовалась проволока из платины, вставленная в керамические трубки (3).

Нагрев осуществляется со средней скоростью ≈ 12 К/мин, при подаче на нагреватель напряжения 170 В до 350 °С. охлаждение происходит при выключении питания под действием окружающего воздуха. Контроль сопротивления ФЧЭ производился при помощи вольтметра В7–38.

Непрерывный контроль сопротивления ФЧЭ осуществляется при нагреве, в процессе отжига и при медленном охлаждении до комнатной температуры.

2.1.2 Установка для исследования релаксации фотопроводимости

Для определения значений постоянной времени фотопроводимости при фиксированном значении спектра излучения в Пензенском государственном университете была изготовлена специальная установка, внешний вид которой представлен на рисунке 2.3.

Установка состоит из 3 частей:

1. Персональный компьютер (ПК);
2. Измерительный блок (ИБ);
3. Оптическая система (ОС).

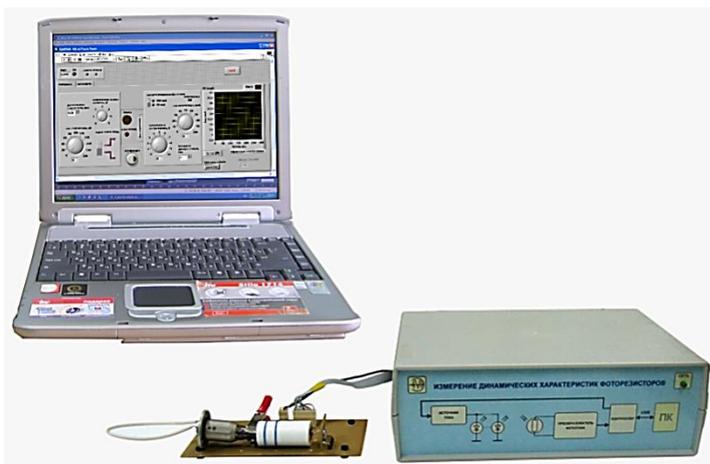


Рисунок 2.3 – Внешний вид установки для исследования релаксации фотопроводимости [166]

Измерительный блок (ИБ) в свою очередь состоит из источника питания, платы измерительных преобразователей и платы контроллера, который управляет измерительными узлами и отвечает за обмен данными с персональным компьютером (ПК). Связь с ПК происходит через интерфейс USB.

Оптическая система (ОС) состоит из четырех ИК светодиодов с длинами волн 0.96, 1.6, 2.2 и 3.2 мкм, кроме этого в составе системы есть лампа накаливания, которая позволяет изменять фоновую засветку.

На рисунке 2.4 представлены спектральные характеристики трех светодиодов.

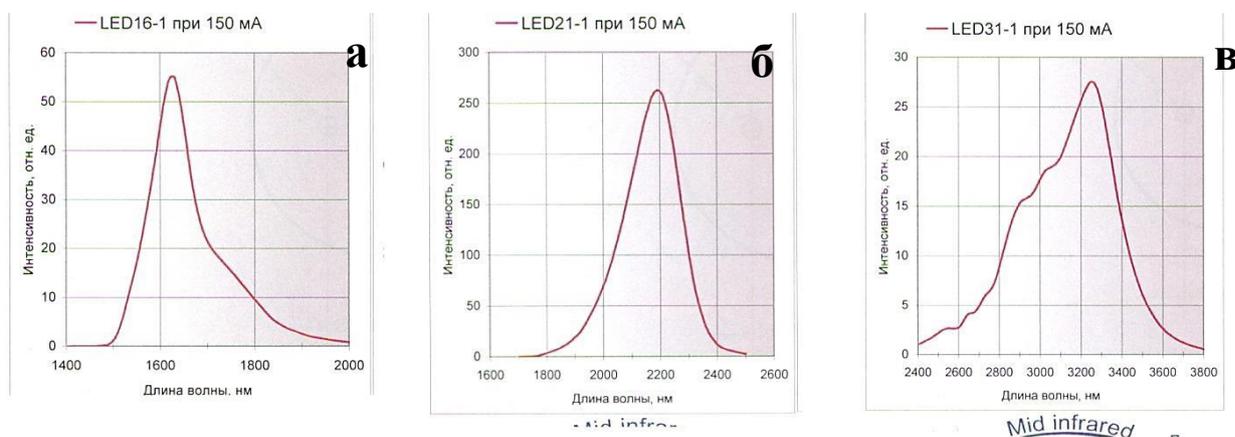


Рисунок 2.4 – Спектральные характеристики светодиодов для разных диапазонов

Из спектральных характеристик видно, что интенсивность светодиодов на λ_{\max} сильно отличаются. Так для светодиода на длине волны 2.2 мкм она выше практически в 10 раз, чем на длине 3.2 мкм, и в 5 раз выше, чем для светодиода с длиной волны 1.6 мкм.

Программное приложение стенда, установленное на ПК, разработано в среде LabVIEW и имеет элементы программного интерфейса виртуальных приборов, так же позволяет программно управлять измерительными преобразователями, строить график переключательной характеристики, сохранять характеристику в файл в текстовом формате. Элементы управления

приложения сгруппированы в панелях, соответствующих функциональным узлам измерительной части автоматизированного стенда. Интерфейс приложения представлен на рисунке 2.5.

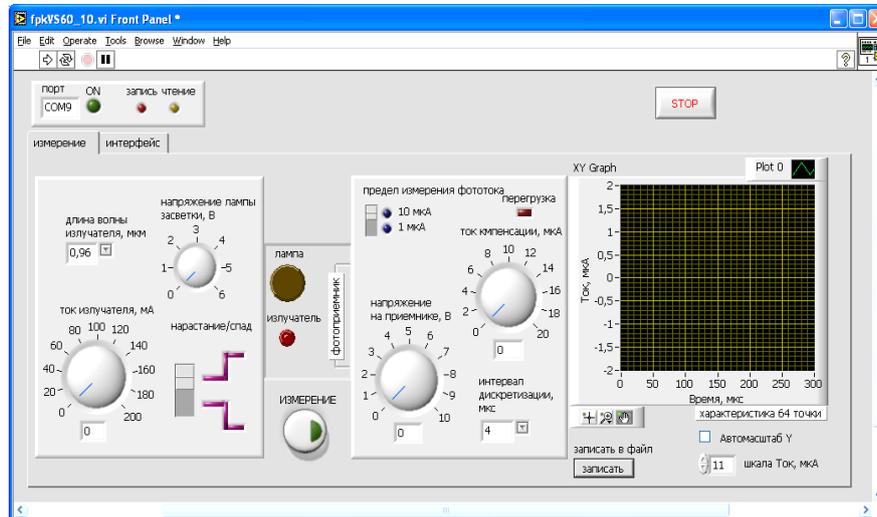


Рисунок 2.5 – Основной интерфейс приложения

При этом через интерфейс можно регулировать следующие параметры:

1. Значение тока, проходящего через излучатель (светодиод), он может устанавливаться в диапазоне от 0 до 200 мА.
2. Напряжение на лампе накаливания (засветки), оно может меняться от 0 до 6 В.
3. Напряжение на ФП, оно может меняться от 0 до 10 В.
4. Переключатель пределов измерения фототока, настройки 2: 1 мкА или 10 мкА.
5. Если фототок превышает пределы, установленные в п.4, то можно программно учесть "ток компенсации", он регулируется от 0 до 20 мкА.
6. Бокс выбора интервала дискретизации переходной характеристики фототока, возможные значения интервала дискретизации – 4, 8, 16, 32, 64, 128, 512 мкс.

Так как программно задано для одного измерения 64 точки характеристики, то минимальный интервал времени измерения переключательной характеристики составляет 256 мкс, а максимальный – 32 мс.

Эта установка позволяет оперативно контролировать соотношение сигнала в максимуме чувствительности ФР и на границе чувствительности.

2.1.3 Установка для исследования спектральной плотности мощности шума фотоприемников

В данной установке используется метод дискретных измерений шумового аналогового сигнала с последующей математической обработкой по алгоритму быстрого преобразования Фурье для получения частотного спектра мощности шума. Структурная схема установки приведена на рисунке 2.6.

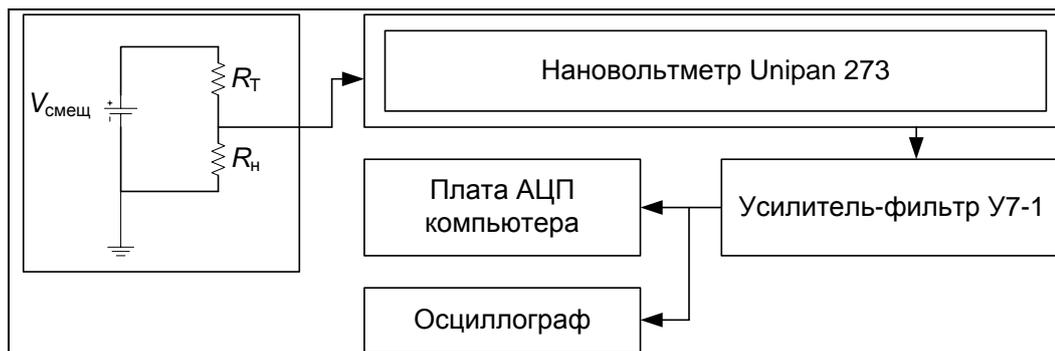


Рисунок 2.6 – Структурная схема установки для снятия СПМШ [167]

Исследуемый ФП находится в заземленном металлическом стакане, который позволяет подвести требуемую температуру фона и обеспечить экранировку от внешних наводок. В параллель с ним стоит нагрузка $R_{\text{н}}$. Обычно она выбирается согласованной с темновым сопротивлением ФП.

С нагрузочного резистора снимается сигнал, затем он усиливается нановольтметром Unipan 273, который способен работать в широком диапазоне частот от 0,3 до 105 Гц. Далее сигнал поступает на У7-1 – широкополосный усилитель с регулируемым дискретно коэффициентом усиления и узкополосным фильтром с частотами среза 10, 102, 103, 104, 105 Гц [168].

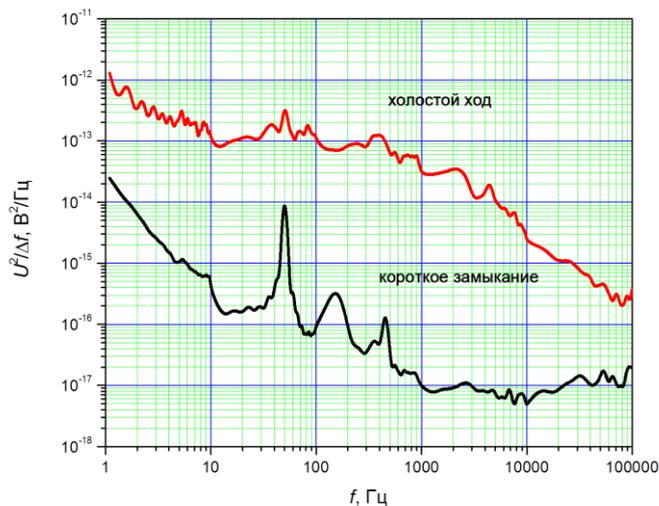
Такой усилитель необходим для подавления высших гармоник шумового сигнала при исследованиях с различными временами дискретизации и подавления гармоник 50 Гц наводки сети. Усиленный и отфильтрованный сигнал поступает на 12-ти разрядный последовательный АЦП компьютера, имеющий полосу пропускания 0-250 кГц и рассчитанный на напряжения сигнала до 7 В, которое контролируется осциллографом.

Процесс измерения заключается в последовательной регистрации и запоминании 2N шумовых сигналов через интервал времени T.

Спектр плотности мощности шума вычисляется по алгоритму быстрого преобразования Фурье. В результате получаем N значений модулей комплексных коэффициентов ряда Фурье, которые будут соответствовать N частотам спектра от 0 до $1/T$ с интервалами $1/(N \cdot T)$ Гц. Значение времени T определяется по формуле $T=1/(2f_0)$, где f_0 – верхняя частота полосы

пропускания усилительного тракта (устанавливается на У7-1). Оптимальное число измерений N установлено экспериментально и равно $29 = 512$ ($T = 500$ мкс).

Измерения на установке для снятия СПМШ начинаются с определения шума измерительного тракта. При этом на входе нановольметра Unipan обеспечиваются “холостой ход” и “короткое замыкание” и снимается спектр плотности мощности шума. Типичный вид данных спектров приведен на рисунке 2.7.



**Рисунок 2.7 –
Типичные шумы
установки**

На данных графиках отчетливо виден пик на частоте 50 Гц, появившийся вследствие наводок от цепи питания. Также необходимо отметить, что на зависимости «холостой ход» наблюдается шум $1/f$ в диапазоне 1-10 Гц, обусловленный измерительным трактом, в диапазоне 10-400 Гц наблюдается частотно-независимый шум. Далее следует высокочастотный спад, определяемый RC-цепочкой и ограничивающий частотную область достоверных исследований. На зависимости «короткое замыкание» мы наблюдаем шум вида $1/f$ в диапазоне 1-1000 Гц (влияние измерительного тракта). Далее наблюдается частотно-независимый вид шума.

2.2 Установка для исследования спектральных характеристик

Структурная схема установки для измерения спектров фотопроводимости представлена на рисунке 2.8.

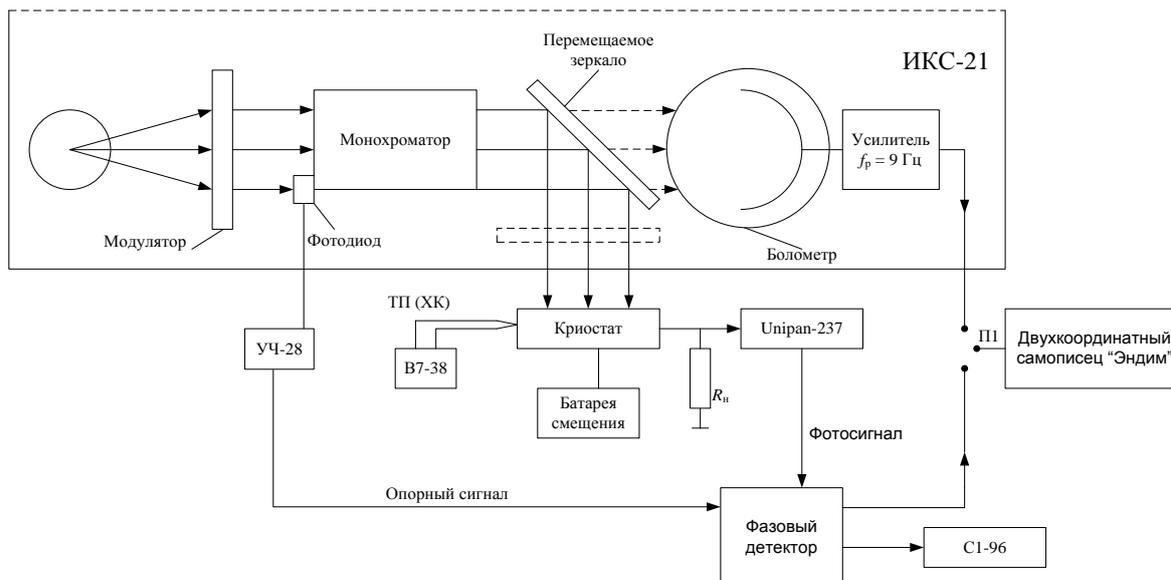


Рисунок 2.8 – Структурная схема установки для измерения спектров фотопроводимости [169]

В качестве источника излучения при исследовании фоточувствительных структур на основе PbS был использован глобар. Смещение на фоточувствительные структуры подается от блока батарей через переходной бокс, который позволяет менять сопротивление образца и ток через него. После модулятора, рядом с входным окном монохроматора, помещен фотодиод, который генерирует опорный сигнал и подающийся на фазовый детектор.

При записи спектра источника излучение разлагается в спектр в монохроматоре и фокусируется на приемнике, которым служит чувствительный висмутовый болометр. Сигнал с болометра поступает на двухкоординатный самописец.

Излучение, модулированное по амплитуде одним из используемых модуляторов (частотой 9 Гц или 1 кГц), падает на монохроматор, который автоматически изменяет длину волны.

2.3. Исследования методами электронной, ионной и сканирующей зондовой микроскопии

2.3.1 Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопии

Зондовая Нанолaborатория (ЗНЛ), предназначена для решения широкого спектра задач в области сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), предусматривает возможность изучения физических и химических свойств поверхности образца. НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима производства компании NT – MDT (Зеленоград), изображенная на рисунке 2.9, обеспечивает все основные методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

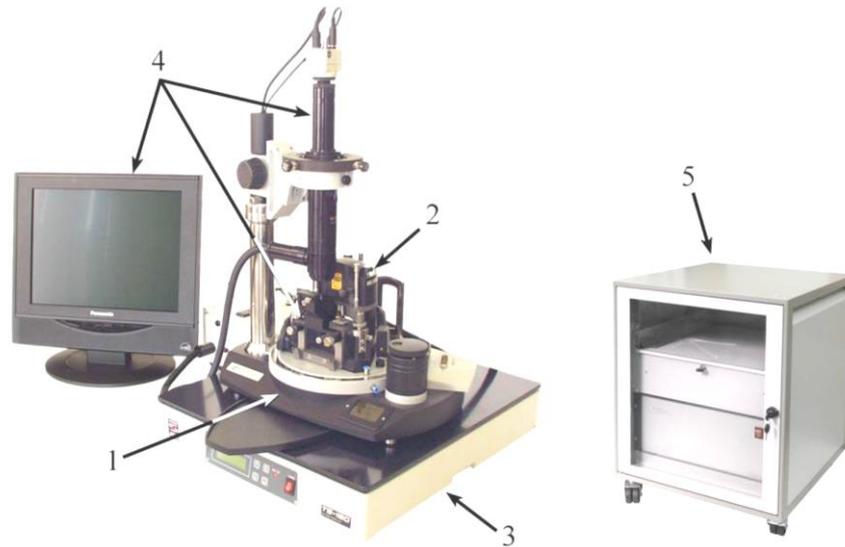


Рисунок 2.9 – Зондовая НаноЛаборатория ИНТЕГРА
 1 – базовый блок; 2 – измерительная головка; 3 – система виброизоляции; 4 – система видеонаблюдения; 5 – система управления

Часть образцов исследовалась в Рязанском государственном радиотехническом университете на сканирующем зондовом микроскопе Solver PRO-M (NT-MDT), общий вид которого представлен на рисунке 2.10. СЗМ Solver PRO-M предназначен для исследования поверхности твердых тел в воздушной и жидкой средах с нанометровым/ангстремным разрешением как в плоскости образца, так и по высоте.



Рисунок 2.10 – Общий вид микроскопа SolverPRO-M

2.3.2 Растровая электронная и ионная микроскопия

2.3.2.1. Растровая электронная микроскопия

Растровые электронные микроскопы (РЭМ) с накаливаемым катодом предназначены для исследования массивных объектов. Общий вид и устройство РЭМ представлено на рисунке 2.11, а. Структурная схема микроскопа – на рисунке 2.11,б.

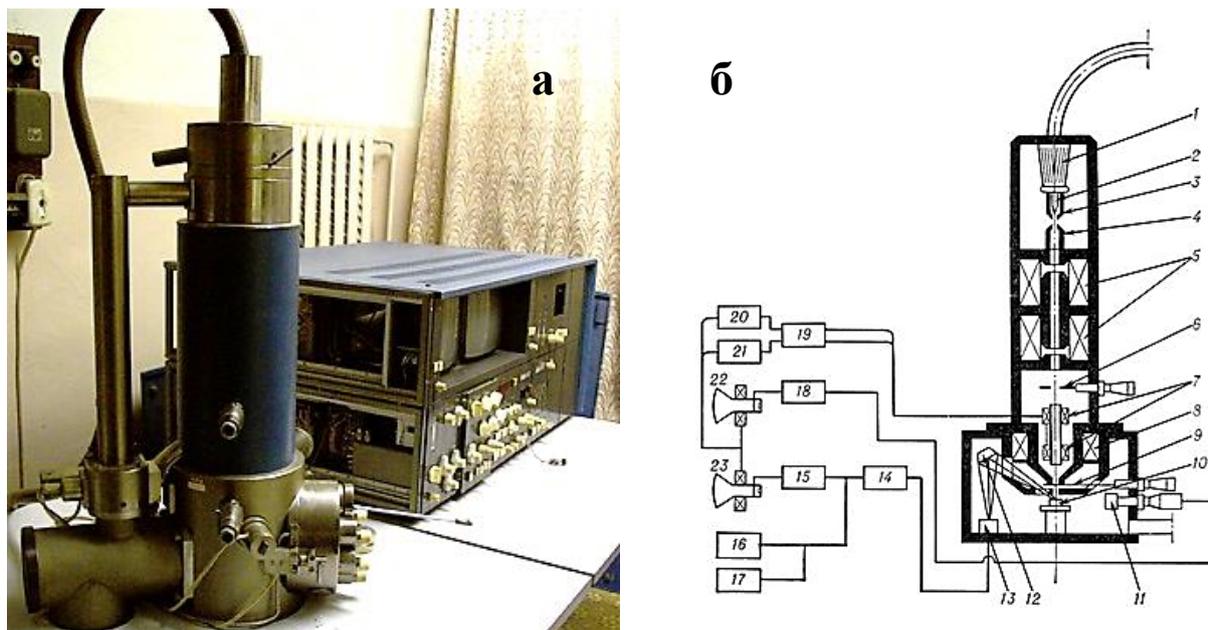


Рисунок 2.11 – Растровый электронный микроскоп РЭМ 300

1 – изолятор электронной пушки; 2 – накаливаемый V-образный катод; 3 – фокусирующий электрод; 4 – анод; 5 – блок двух конденсорных линз; 6 – диафрагма; 7 – двухъярусная отклоняющая система; 8 – объектив; 9 – диафрагма; 10 – объект; 11 – детектор вторичных электронов; 12 – кристаллический спектрометр; 13 – пропорциональный счётчик; 14 – предварительный усилитель; 15 – блок усиления; 16, 17 – аппаратура для регистрации рентгеновского излучения; 18 – блок усиления; 19 – блок регулировки увеличения; 20, 21 – блоки горизонтальной и вертикальной развёрток; 22, 23 – электроннолучевые трубки

При помощи двух или трех электронных линз на поверхность образца фокусируется узкий электронный зонд. Магнитные отклоняющие катушки развертывают зонд по заданной площади на объекте.

Растровый электронный микроскоп VEGAIBSU фирмы Tescan (рисунок 2.12) имеет следующие характеристики:



Рисунок 2.12 – Растровый электронный микроскоп VEGA11SBU

- Вольфрамовый катод с термоэмиссией.
- Разрешение в режиме высокого вакуума (SE): 3,0 нм при 30 кВ.
- Непрерывное изменение увеличения от 4х до 1000000х.
- Ускоряющее напряжение от 200 В до 30 кВ с шагом 10 В.
- Ток пучка электронов от 1 пА до 2 мкА.
- Диаметр камеры 160 мм.
- Механическая подвеска.
- Высота образца не более 33 мм.

2.3.2.2. Электронно-ионная микроскопия

Электронно-ионный сканирующий микроскоп Nova 600 NanoLab предназначен для исследования внутреннего строения объектов на микро- и наноуровнях, создания стереоизображения образцов в реальном масштабе времени без дополнительной программной обработки. Отличительной особенностью комплекса является совместное использование сверхпрецизионных острогофокусированных электронного и ионного лучей. Это позволяет в реальном масштабе времени осуществлять контроль операций, проводимых с помощью ионного сканирующего микроскопа без привнесения радиационных дефектов в полупроводниковую структуру исследуемых СБИС, выполненных по технологическим нормам на уровне $65\div 80$ нм.

В состав Nova 600 NanoLab входят:

– электроннолучевая колонна, оснащенная катодом с полевой эмиссией, ускоряющее напряжение от 200В до 30кВ, разрешение 1,1 нм при 15 кВ, 2,5 нм при 1 кВ, 3,5 нм при 500В;

– ионная колонна Magnum с галлиевым жидкометаллическим источником ионов, ускоряющее напряжение от 5 кВ до 30 кВ, разрешение 7 нм;

– система энергодисперсионного рентгеновского структурного микроанализа материалов GENESIS 6000i с разрешением 135 эВ;

– 5-х канальная газовая инжекционная система (ГИС), реализующая операции прецизионного сверхлокального селективного травления и осаждения диэлектриков и металлов на исследуемых образцах СБИС.

Изображение электронно-ионного сканирующего микроскопа Nova 600 NanoLab приведено на рисунке 2.13.



Рис 2.13 – Изображения электронно-ионного сканирующего микроскопа Nova 600 NanoLab (а) и Helios NanoLab 600 (б)

Эта же установка позволила нам получать мембраны образцов посредством фокусированного ионного пучка (ФИП), используемых при проведении исследований с помощью просвечивающего микроскопа высокого разрешения, о котором будет сказано в следующем подразделе.

Система с фокусированным ионным пучком (ФИП) по своему принципу работы близка к сканирующему электронному микроскопу, с той разницей, что в ФИП в качестве зонда используется сильно сфокусированный пучок ионов. ФИП позволяет не только получать изображение поверхности образца, но и модифицировать его поверхность, получать поперечное сечение образца.

В установке Helios NanoLab 600 электронный пучок используется для получения изображения в режимах детектирования вторичных или обратно рассеянных электронов, для

энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) и для напыления пленок на поверхность образца.

Установка оснащена системой энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМА) (EDAX, США) с ультратонким окном. Программное обеспечение, работающее в среде Microsoft Windows, позволяет осуществлять качественный и количественный микроанализ от бора до урана без применения эталонов.

Фокусированный ионный пучок (ФИП), с источником Ga⁺, используется:

- для исследования образца. При этом контраст изображения в режиме генерации вторичных электронов ионами существенно выше, чем при использовании первичного пучка электронов;

- для травления образца с целью создания микро- (нано-) структур, в том числе тонких мембран для исследований методами ПЭМ и просвечивающей растровой ЭМ (ПРЭМ);

- для напыления пленок.

Ускоряющее напряжение электронного пучка 0,5-30 кэВ, ионного – 2-30 кэВ. Ток электронного пучка – до 28 нА, ионного – до 21 нА.

Прибор оборудован 4 системами газовой инжекции на основе нафталина (для напыления углерода), а также для напыления Pt и W.

Предел разрешения, полученный на нанотехнологическом комплексе Nova 600 NanoLab, составляет 7 нм для графитового образца.

2.3.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

2.3.3.1. Подготовка образцов для ПЭМ

Методика исследований образцов посредством ПЭМ налагает достаточно жесткие ограничения по качеству приготовления образцов. Во-первых, они должны быть достаточно тонкими (менее 100 нм), чтобы являться прозрачными для электронов, во-вторых, поверхность образца должна иметь минимум органических загрязнений и аморфизованного слоя.

После изготовления с помощью ФИП тонких мембран их перенос в просвечивающий электронный микроскоп для проведения исследований осуществлялся с помощью микроманипулятора Omniprobe (Omniprobe, США) и вольфрамовой иглы, к острию которой образец приваривается напылением углерода, вольфрама или платины. После переноса образца область сварки разрезается с помощью ФИП. Точность позиционирования иглы по трем осям составляет 1 нм.

2.3.3.2. Исследование образцов с помощью ПЭМ

Теснаі G2 20 TWIN (рисунок 2.14) – просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения с ускоряющим напряжением от 20 до 200 кВ, с термоэмиссионным катодом из гексаборида лантана La_2B_6 . Микроскоп предназначен для проведения структурных исследований объектов и их химического состава.



Рисунок 2.14 – Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа Теснаі G2 20

Вакуумная система микроскопа включает ротационный форвакуумный, паромасляный и два гетероионных насоса, обеспечивающих ультравысокий вакуум в пушке и электронно-оптической колонне микроскопа (давление 10^{-7} – 10^{-9} Па). Объективная линза типа TWIN обеспечивает разрешение по точкам 0,27 нм, разрешение по линиям 0,144 нм. Диапазон увеличений микроскопа от 25 до 700 000 крат.

В комплект микроскопа также входят блок сканирования пучка (STEM приставка) и две аналитические приставки (детектор EDX и HAADF детектор – темнопольный кольцевой детектор для регистрации электронов, рассеянных на большие углы).

Просвечивающий-растровый электронный микроскоп TITAN 80-300 (FEI, США) (рисунок 2.15) обладает электронной пушкой с полевой эмиссией и ускоряющим напряжением 80-300 кВ, которая позволяет достичь разрешения в режиме параллельного освещения широким пучком уровня в 0,1 нм, а в растровом-просвечивающем режиме 0,07 нм. Прибор обладает теми же дополнительными приставками, что и Теснаі.



Рисунок 2.15 – Внешний вид прибора S/TEM Titan 80-300 (FEI, США)

Оба электронных микроскопа снабжены энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX предназначенным для анализа элементов от бора до урана с разрешением по энергии ≤ 138 эВ. Тип детектора – Si (Li) с ультратонким окном. Анализатор обеспечивает элементный анализ в точке, распределение элементов вдоль линии, а также построение двумерных карт распределения элементов в автоматическом режиме управления системами микроскопа.

Использование рентгеновского спектрометра в просвечивающем электронном микроскопе позволяет изучать чрезвычайно малые области образцов, в которых электронный пучок может размываться лишь незначительно.

При EDAX анализе в ПЭМ TecnaiG2 20 детектор располагают близко к образцу, и рентгеновские лучи могут собираться от всего образца, а не только в исследуемой области, освещенной сфокусированным пучком.

2.4 Рентгенофотоэлектронная и оже спектроскопия фоточувствительных слоев

Различные методы спектроскопии электромагнитных излучений и спектроскопии заряженных частиц могут использоваться для диагностики состава (анализа) поверхности и приповерхностных слоев твердых тел.

Информация о химическом состоянии образующих твердое тело атомов (в первую очередь это степень окисления) необходима для понимания причин проявления тех или иных свойств материала. Состояние атома может быть определено на основании данных об энергиях его внешних электронных уровней. Наиболее распространенными и универсальными методами исследования которых являются: рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и Оже-электронная спектроскопия. Приборы работают при сверхвысоком вакууме (10^{-7} – 10^{-8} Па). Химический анализ состава поверхности фоточувствительных слоев проводился на установке LHS-10 фирмы «Leybold-Heraeus», Германия (рисунок 2.16).

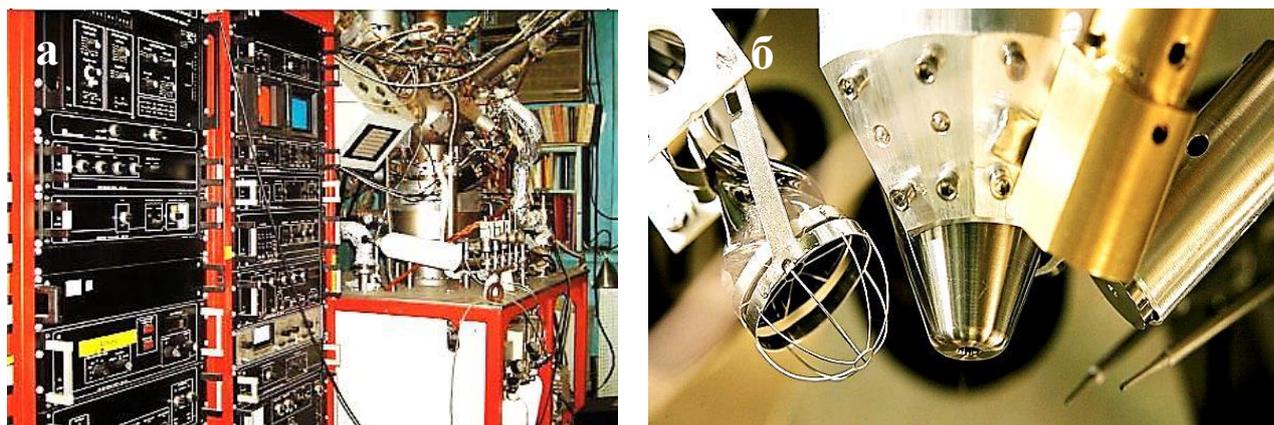


Рисунок 2.16 – Внешний вид установки LHS-10 фирмы «Leybold-Heraeus» (а) и системы исследовательской камеры (б)

Пучок электронов (электронный зонд) взаимодействует с приповерхностным участком образца глубиной менее нескольких микрон. В результате взаимодействия появляются многочисленные сигналы, которые можно обнаружить с помощью разнообразных детекторов для получения информации об образце.

К числу этих сигналов относится эмиссия вторичных электронов низкой энергии, генерация Оже-электронов, эмиссия характеристического и тормозного рентгеновского излучения, эмиссия обратно рассеянных (отраженных) электронов, катодолюминесценция и др.

Величина изменения энергии определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома. Так как каждый атом имеет определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа,

возбуждаемое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр, характеризующий конкретный возбужденный элемент.

Объем зоны взаимодействия пучка электронов с образцом непосредственно определяет пространственное разрешение и глубину, на которой можно выполнить анализ. Он зависит от плотности материала образца и ускоряющего напряжения. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Пространственное разрешение ограничивается диаметром электронного пучка и связанного с ним значением тока.

В качестве источника излучения установки LHS-10 в методе РФС в работе использовался $MgK\alpha$. Анализатор работал в режиме постоянного относительного пропускания ($\Delta E / E = const$) для получения обзорного спектра и в режиме постоянной энергии пропускания ($\Delta E = const$) для определения количественных соотношений между элементами. В последнем случае анализировались интенсивности пиков, кинетическая энергия которых располагалась в следующих областях: оже-пик PbNVV имеет энергию порядка 96 эВ, SLMM – 151 эВ, СКLL – 275 эВ и кислород ОКLL – 520 эВ. При измерении оже-электронных спектров осуществлялось сканирование электронным пучком по поверхности 10×10 мкм со скоростью ~ 50 мс/кадр, время измерения при одной энергии 50 мс.

При математической обработке полученных спектров применялись стандартные операции: вычитания фона, сглаживание пиков и дифференцирование полученных спектров. С целью определения количественного соотношения между элементами рассчитывались площади первичных сглаженных пиков.

Для послойного анализа и возбуждения вторичных ионов использовалась пушка Кауфмана. Энергия пучка первичных ионов составляла 5 кэВ, размер растра сканирования 2×2 мм, что в несколько раз превышало анализируемую площадь поверхности для устранения «эффектов кратерирования». Скорость травления обычно составляла 3 нм/мин.

3 ТЕХНОЛОГИИ, РЕЖИМЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И КОНСТРУКЦИИ ИССЛЕДУЕМЫХ ФОТОРЕЗИСТОРОВ

Для решения поставленных задач в работе использовались как серийные фоторезисторы, выпускаемые отечественными предприятиями, так и специально изготовленные экспериментальные образцы (рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Экспериментальные образцы

В соответствии с различными методами изготовления фоточувствительных слоев (см. главу 1) фоторезисторы были разделены на следующие группы:

1. Вакуумные ФР: ФСВ7АН (с фоточувствительной площадкой $A_{\text{эфф}}=1 \times 1 \text{ мм}^2$) и ФСВ-12А (с $A_{\text{эфф}}=2 \times 6 \text{ мм}^2$) - 20 штук (рисунок 3.2 и 3.3).

2. Фоторезисторы с ФЧЭ, изготовленными по серийной «физической» технологии: вакуумное напыление с последующим нагревом в муфельной печи на воздухе: ФС2АН ($A_{\text{эфф}}=2 \times 2 \text{ мм}^2$) – примерно 100 шт. (рисунок 3.4); ФС-12АА ($A_{\text{эфф}}=1,8 \times 1,8 \text{ мм}^2$) – 50 шт. (рисунок 3.5); ФС8АН ($A_{\text{эфф}}=6 \times 6 \text{ мм}^2$) и ФС9АН ($A_{\text{эфф}}=3 \times 3 \text{ мм}^2$) – несколько десятков (рисунок 3.6); ФС5АН – более 200 образцов; ФС-1М.

Неохлаждаемые фоторезисторы ФС2АН (рисунок 3.4), изготовлялись Московским заводом «Сапфир» в разные годы для ОЭС воздушного и космического базирования. Его рабочая частота 2 кГц. Это самый распространенный фоторезистор этого класса.

Фоторезисторы ФС-9АН (рисунок 3.6) предназначены для ОЭС с рабочей частотой 1400 Гц.



Рисунок 3.2. – Вакуумный ФСВ-12А



Рисунок 3.3. – Вакуумный ФСВ-7АН



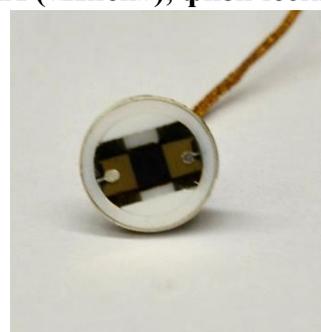
Рисунок 3.4 – Конструкция фоторезистора ФС-2АН, физический



Рисунок 3.5 – Конструкция фоторезистора ФС-12АА («Иней»), физический



Рисунок 3.6 – Конструкция фоторезистора типа ФС-8АН, ФС-9АН, физические;
а – конструкция; б – внешний вид; в - ФЧЭ



Фоторезисторы с ФЧЭ, изготовленными по серийной низкотемпературной технологии химического осаждения: 04АН (рисунок 3.7) – более 40 шт, ФР системы 9Э47 ($A_{эфф}=1 \times 1 \text{ мм}^2$) (рисунок 3.8) – более 100 шт, ФР202 (рисунок 3.9) ($A_{эфф}=1,7 \times 1,7 \text{ мм}^2$), изготовленные на заводе Альфа в 2010 г. – 2 партии, всего свыше 50 шт.

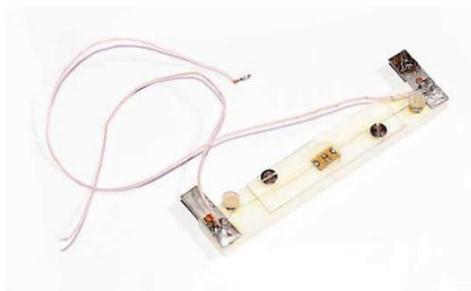


Рисунок 3.7 – Конструкция фоторезистора типа 04АН

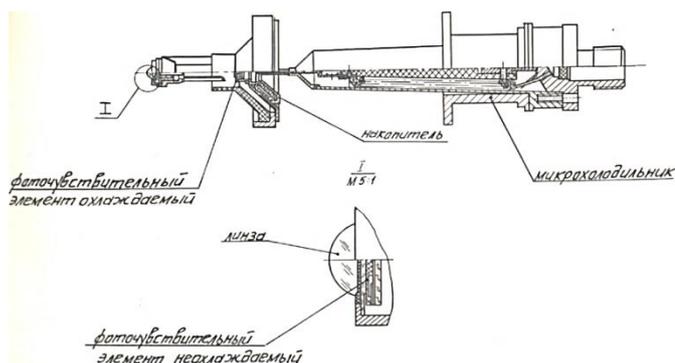
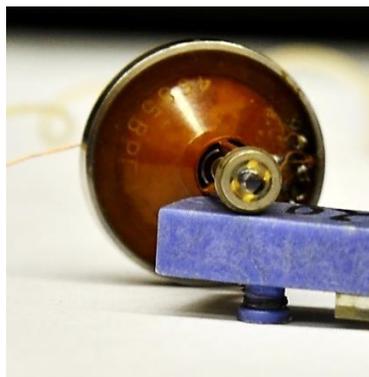


Рисунок 3.8 – Конструкция фоторезистора типа 9Э47, химический



Рисунок 3.9 – Конструкция фоторезистора типа ФР202

У этих приборов крепление элементов в корпусе осуществлялось приклеивкой полиуретановым компаундом УК-1. Технологическая защита – покрытие халькогенидными стеклами. Контакты, по традиции, – золотые, но в последнее время используется и никель. Герметизация корпуса производится контактной сваркой. Входное окно – стекло А-151.

3. Фоторезисторы ФС-3АН ($A_{эфф}=1 \times 1 \text{ мм}^2$) с ФЧЭ, изготовленными химическим осаждением с последующим высокотемпературным отжигом (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 – Конструкция фоторезистора типа ФС-3 АН

В корпусах, подобных представленным на рисунке 3.4 изготавливались ФЧЭ по гидросульфидной химической технологии – несколько десятков штук. Также исследовались несколько десятков ФЧЭ фоторезистора «Луза» – по 64 ФЧЭ в виде линейки (рисунок 3.11), изготовленные как физическим, так и химическим методом.

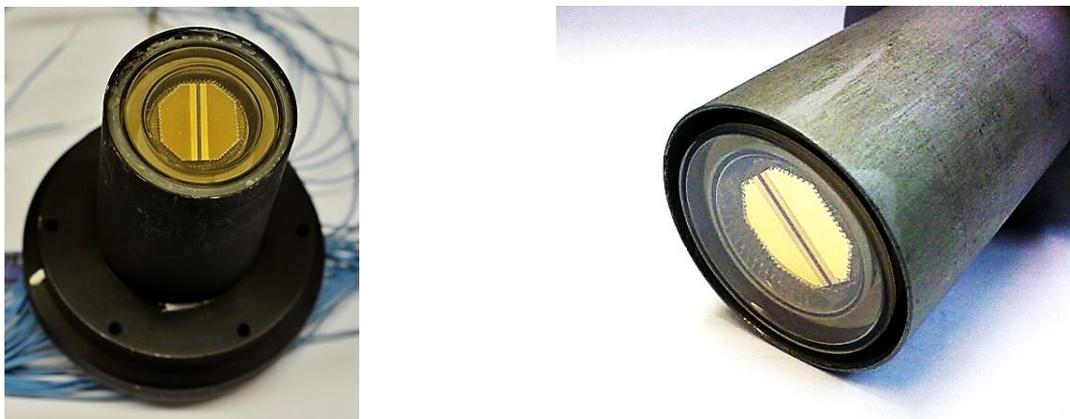


Рисунок 3.11 – Фоточувствительный элемент фоторезистора «Луза» в макетном варианте

Отметим некоторые особенности изготовления этих фоторезисторов.

3.1 Вакуумные фоторезисторы

ФС-7АНВ, ФСВ 12-А представляют из себя сосуд Дьюара с двойными стенками, служащий для эффективного охлаждения ФЧЭ и защиты его от внешней среды. Оба стекла свариваются так, что ФЧЭ оказывается между ними, а полость откачивается. В рабочем состоянии давление в получившемся объеме $<10^{-4}$ мм рт. ст. Стекланный сосуд с ФЧЭ монтируется в металлический корпус (рисунок 3.2 и 3.3).

Для изготовления ФР из тугоплавкого стекла – пирекс, мазда, ЛК-5, с температурой размягчения свыше 900 К изготавливаются миниатюрные сосуды Дьюара, внешний торец которого служит световодом и оптически обрабатывается. На внутренний торец в полости сосуда наносится графитовый растр, ограничивающий размеры ФЧЭ фоторезистора. Для его изготовления используется аквадаг (водная суспензия графита). Электроды соединяются с вольфрамовыми проводами, проходящими через стекло сосуда (рисунок 3.12).

Графитовый растр электрически соединен с проволочными вольфрамовыми выводами, выходящими



Рисунок 3.12 - Сосуд Дьюара с ФЧЭ вакуумного фоторезистора [170]

через стекло с нижнего конца сосуда.

Для изготовления ФЧЭ с небольшой рабочей площадкой (диаметром 5-8 мм) в полость сосуда Дьюара помещается около 10 мг порошкообразного PbS.

Корпус ФР, присоединенный к вакуумной системе через тонкую стеклянную перетяжку, с помещенным в него порошком PbS, откачивается свыше 1 часа и нагревается свыше 800 К в замкнутом объеме. При стабилизации давления внутри корпуса температура повышается при одновременном внешнем охлаждении торца сосуда. При этом на внутреннюю поверхность внешнего окна сублимируется (осаждается) слой PbS в виде непрозрачной пленки. Условия формирования необходимой толщины пленки оговаривается технологическим регламентом.

В некоторых вариациях технологии допускается подача воздуха в его полость при нормированном давлении.

Локальным нагревом слой PbS с поверхности стекла в высоком вакууме возгоняется и осаждается на внутреннюю поверхность, на которую предварительно нанесен токоведущий растр.

Считается, что во время перегонки слоя с последующей выдержкой его при нормированной температуре происходит частичное окисление слоя PbS, с выделением газообразного SO₂, поглощаемого газовой ловушкой. Давление специально подаваемого в сосуд воздуха и сорбция выделяемых слоем PbS газов регламентируется. Для получения высокочувствительных слоев на той или другой стадии необходимо применить кислород, например, вводя PbO в исходный материал путем перегонки в атмосфере кислорода при низком давлении или же прокаливанием окончательного слоя в атмосфере воздуха или кислорода [76].

Критерием завершения процесса формирования фоточувствительного слоя являются значения $R_T=0,2\div 0,8$ МОм и изменение сопротивления ΔR при воздействии на ФР излучением от лампы накаливания ($T=2360$ °С). При облученности 100 лк изменение ΔR должно быть около 10%.

Сразу после перегонки слоя PbS его R_T обычно выше 1 МОм и его оптимизация достигается рядом технологических манипуляций с температурой, давлением и родом газов, но все это происходит при невысоких, до 600 К, температурах.

По достижении заданных R_T и ΔR баллон отпаивается от вакуумной системы с извлечением из него остатков не прореагировавшего порошка PbS. После герметизации (отсоединения от вакуумной системы) стабилизация параметров ФР составляет несколько часов и не превышает 1 суток.

Фотоэлектрические параметры вакуумных ФР стабильны во времени (в течение ряда лет) и обратимы при внешних температурных воздействиях. Такие ФР широко использовались в

спектрометрах, выпускаемых ЛОМО, так и в ряде других ОЭС и служат эталоном стабильности ФР данного типа.

3.2 Физические фоторезисторы с высокотемпературным нагревом

Исходный продукт – PbS особой чистоты. В качестве подложек использовалось низкотемпературное натриевое стекло (обычно фотостекло) толщиной 0,4–0,5 мм.

Формирование фоточувствительных слоев осуществлялось в вакуумных установках типа УВН (г. Калининград) или типа ВУ (НПО "Оптика"), имеющих оптический контроль формируемой пленки. Напыление на стеклянные подогретые подложки проводилось, из графитового цилиндрического тигля с размером выходной диафрагмы около 1 см², нагретого до температуры 1400 К. Над тиглем располагалась заслонка. За 5÷10 минут при давлении остаточных газов менее $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. на подогретые стеклянные подложки наносился слой PbS толщиной не менее 1,5 мкм. Интенсивность молекулярного пучка из выходной диафрагмы такова, что за несколько минут испаряется около 1 г PbS. Подложки со слоем PbS вынимались из установки после их остывания.

Нанесенные слои PbS толщиной до 1,5 мкм имели ровную гладкую характерную серую поверхность. При больших толщинах поверхность «прорастала» кристалликами, имевшими бархатный черный цвет за счет светопреломления. Проростки этих кристалликов на дальнейших операциях удалялись, а под ними находился плотный слой.

Напыленный слой имеет электронную проводимость и сопротивление в несколько кОм на квадрат.

Инверсия проводимости – очувствление – в отличие от процесса напыления – истинная импровизация разработчиков. Основа процесса – газообмен, т.е. около слоя PbS должно находиться определенное количество воздуха на единицу площади окисляемого слоя. Отжиг проводился в муфельных печах типа МП-2 или МП-6, укомплектованных рядом устройств, обеспечивающих точный контроль температуры и ее равномерность в зоне расположения слоев. В печь на керамические пластины помещались подложки с нанесенным слоем PbS. Температурно-временной режим выбирался в диапазоне 820÷870 К. При более высоких температурах стеклянные подложки коробились, а сам PbS частично разрушался, покрывался «язвами», и становился прозрачным.

В качестве импровизации напускался осушенный или влажный воздух.

При подборе режимов варьировались скорость нагрева подложки со слоем PbS, время выдержки при максимальной температуре, температура изъятия структур из печи.

Благодаря высокой температуре процесса слои PbS активно взаимодействуют с кислородом и стеклом, изменяя свои свойства. При этом происходит частичное окисление PbS, визуально меняется внешний вид поверхностного слоя, даже толщина слоя может уменьшаться, что контролировалось по увеличению прозрачности слоя.

При проведении термообработки осуществлялся непрерывный контроль за изменением сопротивления слоев. Это позволило отработать температурно-временные режимы активации и связать их с исходными характеристиками слоев. После охлаждения интегральная постоянная Холла слоев меняет знак (демонстрируя проводимость p -типа), что и являлось критерием перекомпенсации (инверсии) слоев.

Ведущим принципом при подборе температурно-временных режимов было стремление получить ФЧЭ с наименьшим сопротивлением $R_{\square}=50-100$ кОм. При этом считалось, что должно быть возможно полное окисление кристаллитов – формирование кислородосодержащей примеси (КСП) [171].

Подтверждением воздействия слоя PbS с подложкой при термообработке является то, что в случае его химического удаления на подложке четко видны границы слоя, а сама подложка становится шероховатой.

Максимальная температура при окислении – 570-620 °С близка к температуре размягчения стекла подложки, но деформация подложки со слоем выражена существенно сильнее, чем у чистых подложек при той же температуре. При предельных температурах слой PbS может распадаться на отдельные островки.

В общих чертах процесс «очувствления» можно представить следующим образом. На равновесную (без химической связи с подложкой) пленку PbS происходит воздействие как с низа, со стороны стекла, так и сверху – с окружающим воздухом. С какой стороны начинается воздействие – зависит от способа «очувствления»: вводится ли подложка в горячую печь (тогда за счет радиационного нагрева быстрее нагревается поверхность пленки) или в холодную. В последнем случае слой нагревается снизу, от стекла. При температуре 500-550 °С пленка вступает в химическую реакцию со стеклом, проводя его некую «хрустализацию» (введение Pb в стекло), снижающую температуру размягчения стекла. В своей нижней части это уже не свободная равновесная пленка, а высокоомный слой, тесно связанный со стеклом и прорастающий в выше расположенную «непотревоженную» пленку. Новая структура обладает иными свойствами, чем PbS: она может иметь сродство к молекулам гидроксила (воды), летучих оксидов серы.

В случае поверхностного нагрева возможно непроокисление всей толщины пленки (образование продольной pn - или pin - структуры).

Там, где создаются прочные (лучше химические) связи, особенно на поверхности, появляются стационарные состояния, гарантирующие постоянство феноменологических параметров ФЧЭ.

После термообработки на их поверхность, т.е. на наиболее окисленный слой, термическим испарением в вакууме наносятся тонкопленочные контакты из золота. Считается, что ступенька, образованная на границе PbS-подложка не критична из-за пластичности золота.

ФЧЭ поступают на дальнейшие операции через несколько месяцев, при этом считается, что на поверхности устанавливается равновесное состояние. Повышение влажности и т.п. приводит к существенному изменению свойств ФЧЭ, поэтому процесс герметизации, т.е. отделения поверхности ФЧЭ от изменчивой внешней среды, имеет исключительно важное значение. Наиболее прост и радикален метод помещения ФЧЭ в герметичный корпус, но в иммерсионных оптических системах необходимо к поверхности ФЧЭ приклеить (осуществить оптический контакт) оптические элементы из титаната стронция, стекла или сапфира. В этом случае выбор клея имеет исключительное значение.

В конструкции ФС 2-АН (рисунок 3.4) – поверхность полупроводникового слоя ФЧЭ находится в контакте с окружающим воздухом.

В конструкции ФС-12АА применяется иммерсионная линза (рисунок 3.5).

Конструкции приборов ФСВ-12А, ФС 7АН и ФС 12АА (рисунки 3.2, 3.3 и 3.5) предусматривали охлаждение ФЧЭ при помощи холодильника Джоуля-Томпсона. Так как в наших исследованиях нас интересовали сигналы и шумы самих ФЧЭ, мы демонтировали часть приборов (отсоединили от холодильников) и все исследования проводили при комнатной температуре.

3.3. Химические фоторезисторы с низкотемпературным отжигом

В этом случае в качестве подложки обычно используется кварц «КИ». Химическое осаждение происходит в описанных в разделе 1 растворах при температуре близкой к комнатной, через стадии комплексообразования, сопровождающиеся потемнением раствора. Обычно образуется покрытие толщиной не менее 0,4 мкм.

Электрические и фотоэлектрические характеристики полученных слоев зависят от вида и концентрации «окислителя».

Химический состав пленки неоднороден. При двух-трехслойном методе осаждения он слоист. Пленка обогащена кислородом, который распределен по ней неравномерно. В работе [20] отмечается большая концентрация кислорода в микрослоях у подложки.

Сушка таких слоев после нанесения проводится при низких температурах (до 370÷420 К).

Получаемые пленки интегрально изначально имеют *p*-тип проводимости. Тип проводимости внутри зерен в литературе не освещен, возможно существование и *p*- и *n*-типа проводимости.

Золотые контакты (обычно с подслоем хрома) наносятся термическим способом. Следует подчеркнуть, что в работе [20], посвященной разработкам SBRC, золотой контакт осуществляется с нижним, наименее окисленным слоем.

3.4 Химические фоторезисторы с высокотемпературным отжигом

В одной из модификаций химического метода получения ФЧЭ, осуществленного К.А. Юматовым и о. Гиацинтовым в ВЭИ [43] были получены ФР ФС1. По данной технологии после осаждения фоточувствительного слоя подложки со слоем промывались водой и помещались в открытую муфельную печь при температуре 800-900 К. За короткое время внешний вид полупроводникового слоя менялся от слегка синего до цвета асфальта.

На поверхности образовывался высокотемпературный окисульфат свинца $PbO \cdot PbSO_4$ (ланаркит). Часто именно цвет слоя служил для оценки завершения процесса «активации». Слой PbS слабо связан с подложкой (может быть удален бритвой). При этой технологии золотые электроды на поверхность ФЧЭ наносились через несколько месяцев (до 9).

Аналогичному нагреву подвергались фоторезисторы ФС-3АН, представленные на рисунке 3.10.

4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА СВИНЦА

В данном разделе представлены результаты исследования фоторезисторов (ФР) и фоточувствительных элементов (ФЧЭ), изготовленных в ОАО «Швабе-Фотоэлектроникс» (ОАО «Московский завод «Сапфир»), а также фоторезисторов ФР-202, изготовленных на заводе «Альфа» в 2010-2012 гг. и экспериментальных многоэлементных ФР, в том числе с ФЧЭ, изготовленными заводом «Кварц» (г. Черновцы, Украина). При этом наряду с собственными результатами исследований использовались результаты многолетних измерений параметров фоторезисторов, проводимых в ОАО «Московский завод «Сапфир». Особое внимание уделялось исследованию времени релаксации фотопроводимости и ее связи с другими параметрами и характеристиками.

4.1 Фотоэлектрические параметры приборов

Наша экспериментальная база позволяет оценивать параметры и характеристики ФР, которые считаются паспортными для данного класса приборов: S_U , D^* , $U_{ш}$, τ и R_T . Условия измерения: $T_{АЧТ}=300$ °С, $f=400, 1200, 2000$ Гц, $\Delta f = 100$ Гц.

Учитывая разные геометрические размеры ФЧЭ ФР и различные напряжения питания ФР на постоянном напряжении – $U_{ФР}$, для систематизации использовались приведенные параметры: R_T^* – приведенное значение темнового сопротивления:

$$R_T^* = R_T / U_{ФР}, [\text{Ом} \cdot \text{В}^{-1}]; \quad (4.1)$$

S_U^* – удельное (приведенное) значение вольтовой чувствительности, рассчитываемое по формуле [172]:

$$S_U^* = S_U \cdot A_{эфф} / U_{ФР} [\text{см}^2 / \text{Вм}]; \quad (4.2)$$

где $U_{ФР}$ – напряжение на ФР; согласно работе Р. Петрица [60], чувствительность ФР зависит от концентрации носителей и толщины слоя:

$$S = C_S \frac{\tau \cdot \eta}{p \cdot d \cdot (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}}, \quad (4.3)$$

где под C_S понимаются различные эффекты, связанные с модуляцией барьеров поликристаллической структуры ФЧЭ и сам поток излучения, η – квантовая эффективность излучения, близкая к единице; τ – время релаксации фотопроводимости (время жизни свободных дырок); p – концентрация основных носителей (дырок) в объеме фоточувствительного слоя, которые могут принимать участие в токопереносе.

$U_{ш}^*$ – удельное (приведенное) значение шума, рассчитываемое по формуле:

$$U_{ш}^* = \frac{U_{ш}}{U_{ФР}} \sqrt{\frac{l \cdot b}{\Delta f}} [см / Гц^{0,5}], \quad (4.4)$$

где $A_{эфф} = l \cdot b$, l – длина, b – ширина ФЧЭ.

Толщина слоя d оценивалась на микроскопе МИС-11 (позволяет производить измерения высоты неровностей профиля поверхностей в пределах от 0,8 мкм до 62,5 мкм) и сопоставлялась с результатами измерения спектральной характеристики фоторезисторов (ФР).

Как было указано в первом разделе, технологический цикл формирования ФЧЭ включает выдержку сформированного слоя после его формирования. Время этой технологической выдержки зависит от технологии и изменяется от мгновенной (для вакуумных приборов) и суток (для низкотемпературных химических ФР) до многомесячной (для высокотемпературных физических ФР). Поэтому для измерений использовались только ФР, прошедшие длительную выдержку, полностью стабилизирующую их параметры.

Использовались только фоторезисторы, соответствующие действующему технологическому регламенту, т.е. исключались ФР с нелинейной ВАХ в обеих полярностях включения. ВАХ исследовались на установке, описанной в подразделе 2.1.1. При всех измерениях значение сигнала от модулированного излучателя превышало более чем в 30 раз значение наблюдаемого шума.

На установках, предназначенных для исследования фотоэлектрических параметров (подраздел 2.1.1) контролировались вольтовые зависимости шума: различие шума при смене полярности не допускалось. $U_{ФР}$ должно находиться на линейном участке зависимости $U_{ш} = f(U_{ФР})$. В таблице 4.1 представлены исследуемые образцы. Конкретные результаты исследований сведены в таблицы Приложения 1.

Таблица 4.1 – Исследуемые образцы [173]

Метод изготовления	Наименование прибора
Вакуумные	ФСВ-7АН, ФСВ-12А
Физические	ФС-2АН, ФС-5АН, ФС-9АН, «Луза» (64 ФЧЭ); многоэлементные (до 200 ФЧЭ) экспериментальные образцы
Химические с окислителем	9Э47, 04АН, «Луза» (64 ФЧЭ), ФР202
Химические с кратковременным высокотемпературным нагревом	ФС-1 АН
Химические с высокотемпературным нагревом на воздухе	ФС-3АН

Если химические ФЧЭ готовы к монтажу фактически после формирования слоя (точнее после просушки при температуре 330 К), то ФЧЭ, подвергаемые нагреву с $T > 800$ К должны пройти ряд дополнительных операций. У них время стабилизации параметров продолжается от 3 до 12 месяцев, в то же время стабилизация параметров в вакуумных ФР наблюдается сразу после их снятия (отпайки) в вакуумной установке. Второй отличительной чертой вакуумных ФР является линейная зависимость напряжения шума в широком интервале напряжения смещения постоянного тока, до 500 В/см, что облегчает условия их эксплуатации.

Изменение параметров физических ФЧЭ за время длительной выдержки отражено в таблице П2 приложения 1 на примере двух партий – 115 и 156 штук в каждой. В таблице даны значения параметров, измеренные через 2 и 6 месяцев после изготовления физических приборов на разных стадиях их изготовления.

Одновременное примерно одинаковое увеличение темнового сопротивления и напряжения сигнала этих образцов можно считать типичными. Отметим, что эти ФЧЭ предназначались для приборов, работающих при охлаждении ФЧЭ до 190 К. Для изготовления неохлаждаемых ФР выбираются ФЧЭ со значением $R = 0,4 \pm 0,6$ МОм после выдержки. Такие элементы непосредственно после очувствления имеют $R = 0,2 \pm 0,3$ Мом [174]. Данные по сохраняемости параметров для одного из самого массового прибора (ФС-2АН), получаемого физическим методом, приведены на рисунках 4.1-4.4.

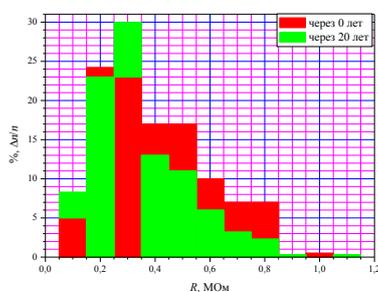


Рисунок 4.1 - Сравнение темновых сопротивлений ФР [174]

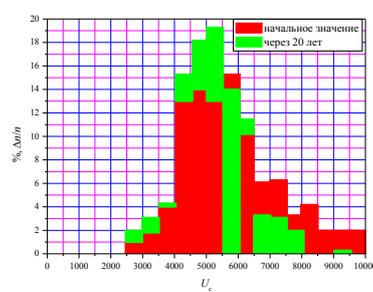


Рисунок 4.2 - Сравнение напряжения сигнала ФР [174]

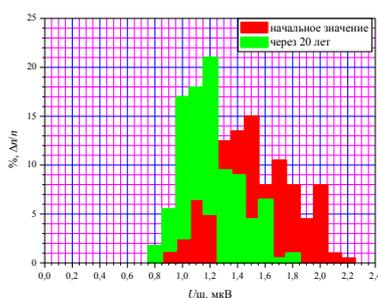


Рисунок 4.3 - Сравнение напряжения шума ФР [174]

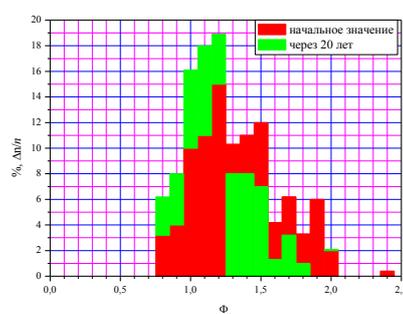


Рисунок 4.4 - Сравнение порога чувствительности ФР [174]

Указаны средние начальные значения параметров в каждой контрольной выборке и значения этих параметров после 6, 10, 13, 15, 17, 20 и 23 года хранения (таблицы П4.1-П4.4 приложения 1). Приведено число ФР в каждой выборке. Средние значения параметров этих ФР были: $\overline{\Phi_{\text{п}}^*} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-1/2}$; $\overline{U_{\text{с300}}} = 5 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{Вт}^{-1}$ при частоте 400 Гц, $\overline{\tau} = 140 \text{ мкс}$; $\overline{R_T} = 0,3 \text{ Мом}$; $\overline{U_{\text{ш}}} = 14 \text{ мкВ}$ при $\Delta f = 200 \text{ Гц}$.

Как показывают распределения, порог чувствительности *улучшается* за счет *уменьшения* шума.

После измерения R_T , U_C , $U_{\text{ш}}$ и пересчета их с учетом геометрических размеров и толщины слоя, напряжения питания, пропуска входных окон и т.п., было установлено, что в условиях производства, когда одновременно по устойчивому технологическому регламенту происходит изготовление значительного числа ФЧЭ, распределения параметров S^* , $U_{\text{ш}}$, τ , и D^* происходит примерно по нормальному закону.

В такой системе параметров средние значения большого количества приборов, изготовленных по различным технологиям, демонстрируют близкие значения (см. таблицу 4.2).

Таблица 4.2 – Основные параметры ФР [166, 174]

Метод изготовления	$D^* \cdot 10^{-9} \text{ Вт}^{-1} \text{ см} \text{ Гц}^{1/2}$			$S^*, \text{ см}^2/\text{Вт}$			$R_T^*, \text{ МОм/В}$		
	средн.	max	min	средн.	max	min	средн.	max	min
химический	0,9	3,0	0,8	25	30	15	0,7	2	0,3
физический	0,8	2,5	0,5	40	50	30	0,5	1,5	0,1
вакуумный	0,8	2,6	0,7	30	40	20	0,8	2	0,1

Было установлено, что в среднем S^* и D^* не зависят от метода изготовления ФЧЭ. В условиях производства ФЧЭ $\overline{S^*} = 30 \text{ см}^2/\text{Вт}$ при $f = 400 \text{ Гц}$ и $T_{\text{АЧТ}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$; $\overline{U_{\text{ш}}^*} = (2-3) \cdot 10^{-9} \text{ см}/\text{Гц}^{0,5}$ и $\overline{D^*} = (0,8-1,2) \cdot 10^9 \text{ Вт}^{-1} \text{ см} \text{ Гц}^{0,5}$. Наибольшие наблюдаемые $S^* = 50-55 \text{ см}^2/\text{Вт}$, наименьшие значения $U_{\text{ш}}^* = 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}/\text{Гц}^{0,5}$.

Несмотря на близость средних значений этих параметров, можно утверждать, что у ФЧЭ, изготовленных низкотемпературным методом $U_{\text{ш}400\text{Гц}}^*$ примерно на 20% ниже, а $D_{400\text{Гц}}^*$ на те же 20% выше, чем у ФЧЭ с высокотемпературным нагревом.

В период межоперационного хранения ФЧЭ меняются их параметры. Причем величина изменений зависит от начального значения темнового сопротивления – у приборов с малым значением темнового сопротивления (0,1÷0,4 МОм) изменение сопротивления велико ($\Delta R/R_1$

достигает 2), а у приборов с большим значением темнового сопротивления ($0,5 \div 0,6$ МОм) изменение сопротивления и относительной чувствительности практически не наблюдается.

На рисунке 4.5 представлены графики изменения сопротивления $\Delta R/R_1$ по отношению к начальному (R_1) и изменения значения приведенной чувствительности $\Delta S^*/S_1^*$ от первоначального значения R_1 . Установившиеся значения чувствительности $S_2^* \cong 34$ см²/Вт.

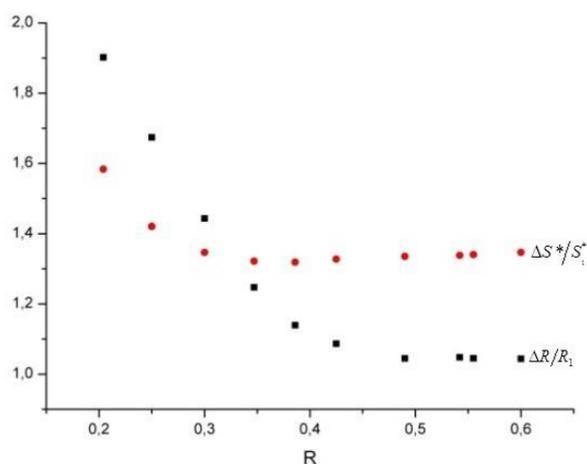


Рисунок 4.5 - Изменения сопротивления $\Delta R/R_1$ и приведенной чувствительности $\Delta S^*/S_1^*$ от первоначального значения R_1

Проведенные исследования позволяют сделать следующие заключения.

Представленные на рисунке 4.5 кривые изменений значений темнового сопротивления от R_T определяются соответствующими изменениями концентраций носителей заряда. Фоторезисторы, изначально имеющие высокое значение сопротивления (малую концентрацию свободных носителей заряда) сохраняют свои параметры, в то время как ФР с относительно малым сопротивлением (большой концентрацией свободных носителей заряда) со временем их изменяют, как мы предполагаем, за счет перемещения атомов кислорода, причем этот процесс продолжается в течение достаточно долгого времени (до года).

Рассмотренные выше образцы имели одну фоточувствительную площадку. Для выяснения влияния размера ФЧЭ и исключения человеческого фактора при монтаже сравнивались параметры многоэлементных (64 и 200) ФЧЭ.

На рисунках 4.6-4.8 представлены распределения средних значений параметров экспериментальных 200-элементных приборов с размером ФЧЭ 50x50 мкм². Точками отмечены средние, максимальные и минимальные значения по группе из 20 элементов.

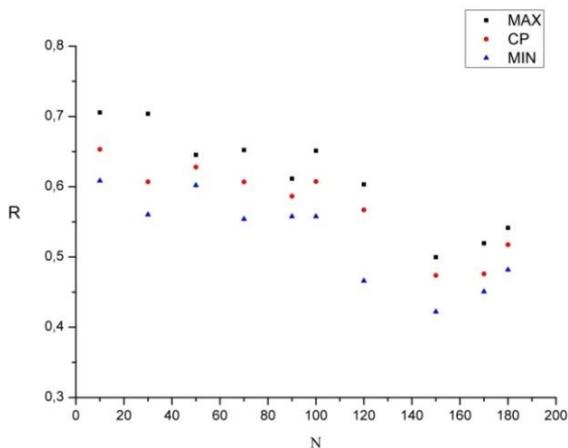


Рисунок 4.6 -Распределение значений сопротивления (R) по 200 ФЧЭ (N)

Можно отметить, что, несмотря на значительный разброс значений сопротивления ФЧЭ (рисунок 4.6), разброс приведенной чувствительности и шума (а, следовательно, и удельной обнаружительной способности) значительно меньше.

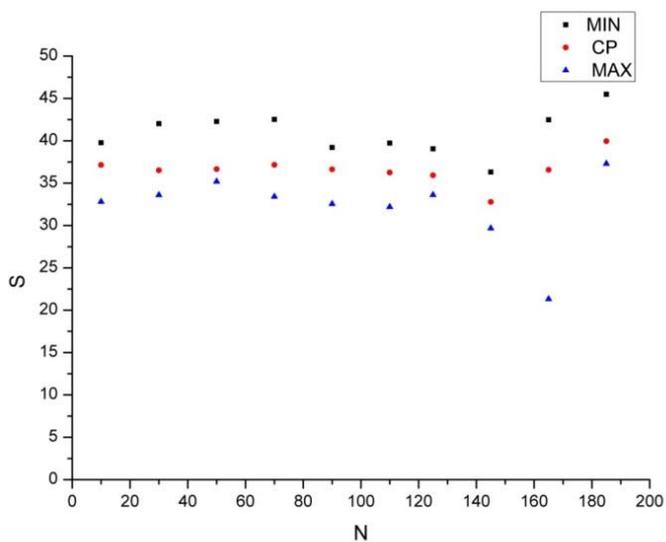


Рисунок 4.7 -Распределение значений приведенной чувствительности (S^*) по 200 ФЧЭ (N)

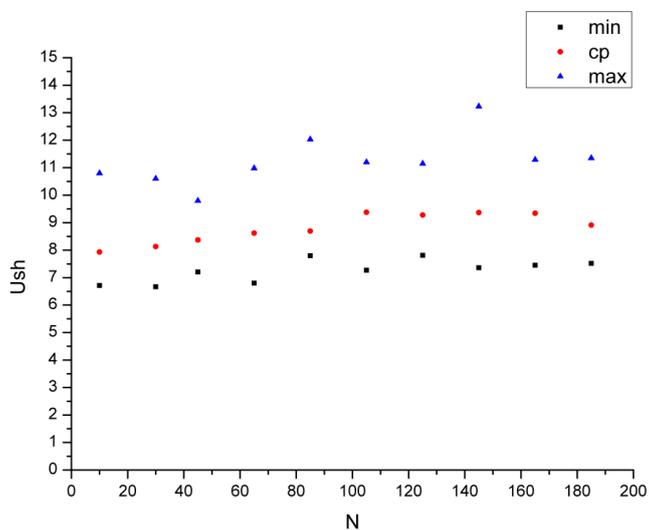


Рисунок 4.8 -Распределение значений напряжения шума по 200 ФЧЭ (N)

4.2 Время релаксации фотопроводимости и ее связь с другими параметрами

В таблице П4.5 приложения 1 представлены данные, отражающие параметры ФР202, измеренные при разных частотах модуляции излучения. Здесь $U_{ш400/1200}^*$ – напряжение шума, измеренное на 400 Гц и 1200 Гц, $U_{с400/1200}$ – напряжение сигнала, измеренное на 400 Гц и 1200 Гц, – значения порога чувствительности, рассчитанные для тех же частот. Условия измерения: источник излучения – АЧТ с температурой 573 К; напряжение смещения – 15 В, Сопротивление нагрузки – 150 кОм, температура окружающей среды – $20 \div 25$ °С.

Для перспективных ОЭС рабочая частота может превышать 2-3 кГц. В этих режимах работы эффективность ФР с $\tau > 250-300$ мкс существенно снижается. Оптимальными были бы ФР с $\tau = 50-100$ мкс. Видимо, к ним близки ФР-183, разработанные в НПО «Орион» [132]. У ФР ФС1, разработанных в ВЭИ [43] время релаксации фиксировалось от 5 мкс (точность измерения) до 80 мкс при $\bar{\tau} = 50$ мкс при $R_{\square} = 100-500$ кОм, но удельная обнаружительная способность D^* и приведенная чувствительность этих приборов S_0^* были существенно ниже (в 2-3 раза), чем у ФР, изготавливаемых по другим технологиям.

Как уже было сказано, эффективное время релаксации фотопроводимости оценивалось двумя методами: по частотной зависимости сигнала и по временной зависимости релаксации фотопроводимости на установке, описанной в подразделе 2.2.2.

Общий вид релаксационных кривых фототока (в зависимости от напряжения смещения) представлен на рисунке 4.9 [166].

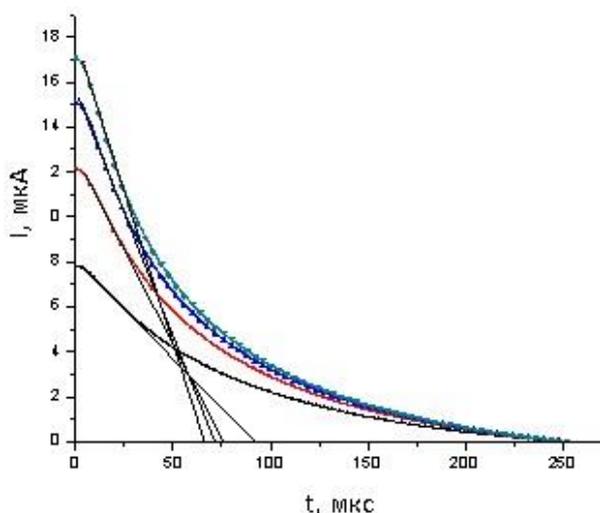


Рисунок 4.9 - Релаксационные кривые фототока [166]

На этом рисунке представлены экспериментальные кривые (с точками) и аппроксимация, позволяющая оценить время жизни носителей.

Данные, полученные на этой установке сопоставлялись с данными, полученными из сравнения напряжения сигнала на двух частотах на установке К54.410 с использованием выражения (2.1).

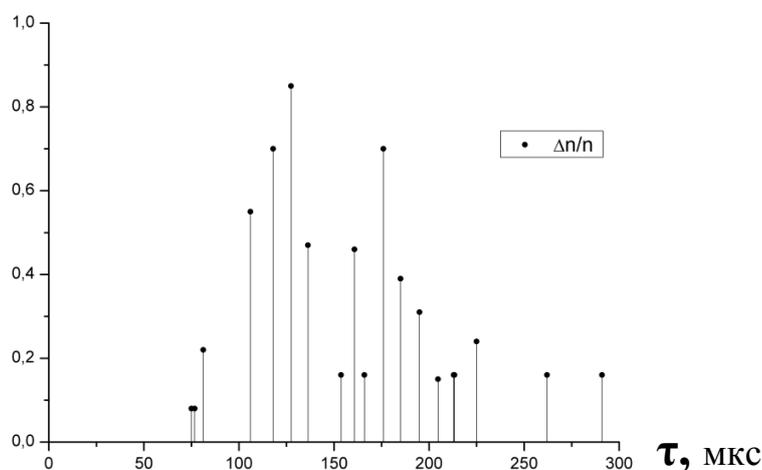
Сопоставление данных по постоянной времени с данными, полученными на установке К54.410 отличались примерно в 2 раза: при малых напряжениях смещения (на установке для исследования релаксации фотопроводимости) постоянные времени не превышали значений 150-200 мкс, в то время как по данным, рассчитанным по значениям сигнала на установке К54.410 (при смещении 10-50 В) на тех же образцах были зафиксированы значения от 100 до 400 и даже более 600 мкс. Вероятно, сказывается зависимость дрейфовой скорости носителей от напряженности электрического поля: в сильных полях увеличение дрейфовой скорости в 2 раза вполне вероятно.

В связи с тем, что условия измерения на установке К54.410 являются общепринятыми, именно эти данные приводятся в работе.

Постоянная времени τ не входит в состав строго нормированных (паспортных) параметров ФР. Она рассматривается как справочный параметр и не подлежит отбору на промежуточных стадиях.

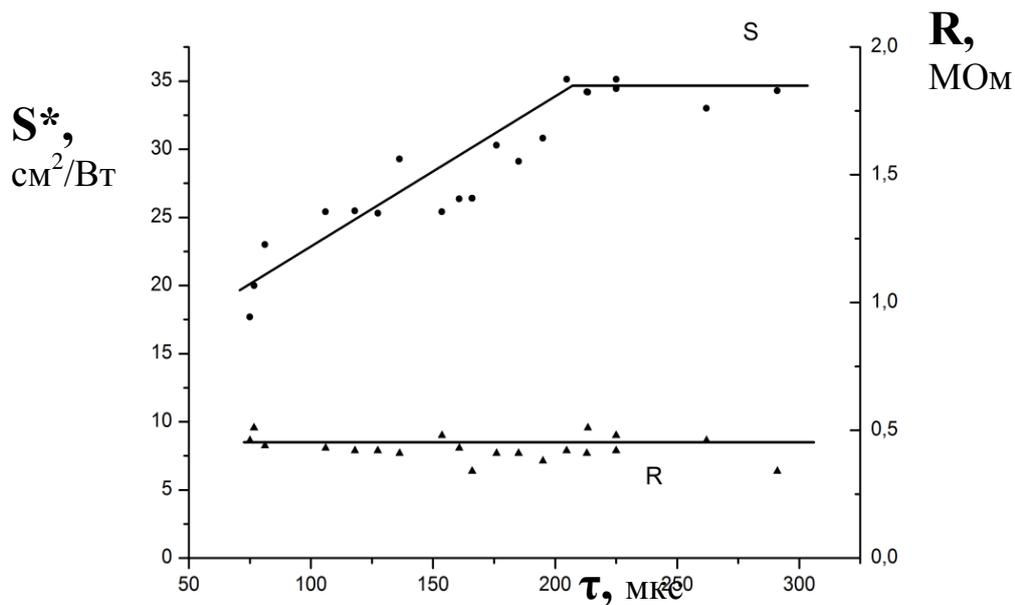
Результаты измерений десятков ФР, изготовленных по разным технологиям, в том числе модифицированным, показывает, что каждая их технологий позволяет получать ФР с широким диапазоном значений τ .

Типичное распределение $(\Delta n/n)$ по значениям постоянной времени релаксации физических ФС2АН приведено на рисунке 4.10.

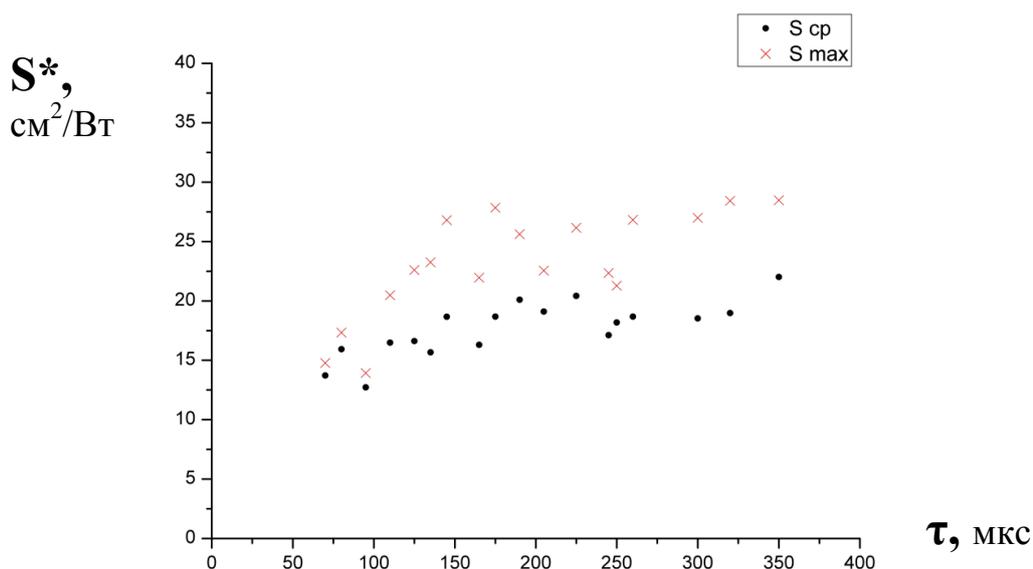


**Рисунок 4.10 –
Распределения
приборов $(\Delta n/n)$ по
значениям
постоянной времени
релаксации**

Большинство промышленных технологий обеспечивает получение ФР с τ , лежащей в диапазоне $100 \div 400$ мкс $\pm 30\%$. Отличные значения наблюдались у ФР, изготовленных с активатором гидрозин-гидратным. У этих ФР τ лежит в диапазоне $200 \div 600$ мкс, у ФР ФС1, разработанных ВЭИ - $30 \div 100$ мкс. Если группировать ФР по значениям их τ (по поддиапазнам шириной в $10 \div 20$ Гц), то не только средние значения $\overline{S_{U0}^*}$, но и $S_{U_{max}}^*$ в таких поддиапазонах τ практически одинаково (рисунки 4.11-4.14).

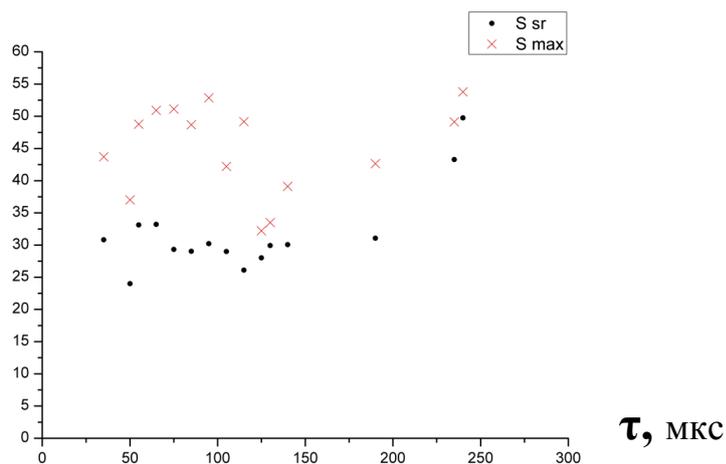


**Рисунок 4.11 -
Распределения
приведенной
чувствительности
приборов (S^*) и
темнового
сопротивления (R)
по значениям
постоянной времени
релаксации**



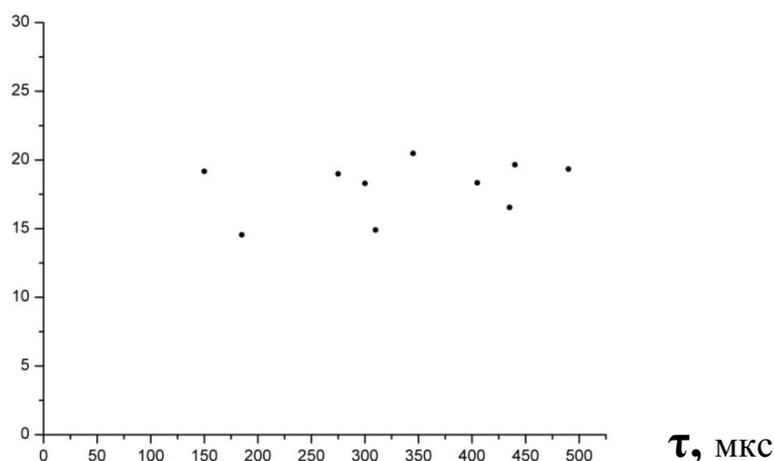
**Рисунок 4.12 -
Распределение
значений
приведенной
чувствительности по
значениям времени
релаксации для ФР с
фоточувствительны
м слоем,
изготовленным по
«физической»
технологии**

$$S^*,$$

$$\text{см}^2/\text{Вт}$$


**Рисунок 4.13 -
Распределение
значений
приведенной
чувствительности по
значениям времени
релаксации для ФР,
изготовленных по
химической
гидросульфитной
технологии**

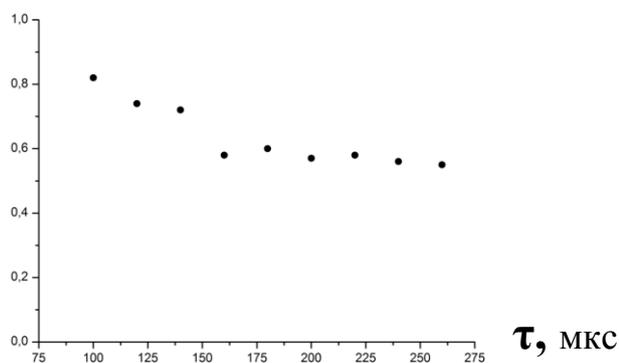
$$S^*,$$

$$\text{см}^2/\text{Вт}$$


**Рисунок 4.14 -
Распределение
значений приведенной
чувствительности по
значениям времени
релаксации для
химических ФР202**

Зависимость чувствительности и сопротивления от времени жизни носителей можно объединить, исходя из зависимости $\overline{S^*}/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})$ от τ . Выражение имеет размерность подвижности [$\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$]. В качестве примера на рисунке 4.15 представлена зависимость средних значений этого параметра, полученных для 80 приборов ФС2АН.

$$\overline{S^*}/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau}),$$

$$\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$$


**Рисунок 4.15 –
Зависимость параметра
 $\overline{S^*}/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})$ от времени
релаксации τ**

На рисунках 4.16 и 4.17 представлено распределение 138 приборов ФС-2АН. Выборка подобрана по близким значениям постоянной времени релаксации (160÷220 мкс). Как следует из рисунка, при постоянном значении τ с ростом сопротивления (снижением концентрации носителей) чувствительность приборов также линейно уменьшается. Можно утверждать, что имеет место зависимость $S_0 = const \cdot \tau/p$.

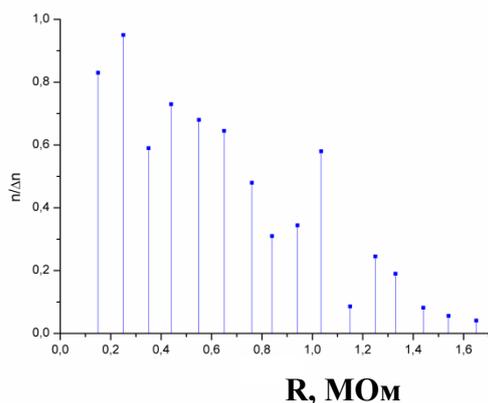


Рисунок 4.16 – Распределения приборов $n=138$ ($\Delta n/n$) приборов ФС-2АН по значениям темнового сопротивления

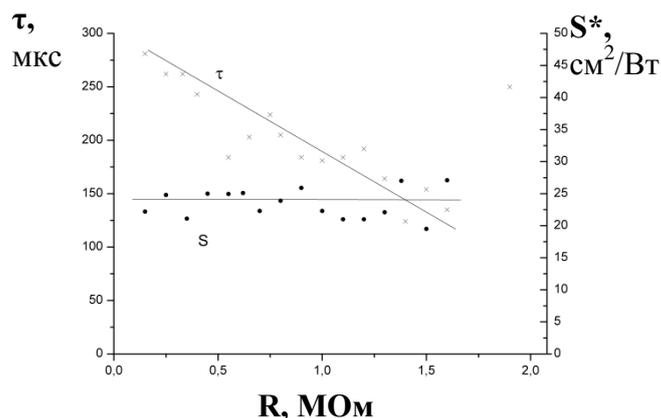


Рисунок 4.17 – Зависимость значений постоянной времени релаксации и приведенной чувствительности приборов ФС-2АН по значениям темнового сопротивления

У фоторезисторов, изготовленных по низкотемпературной технологии с добавлением восстановителя гидразин гидратного диапазон значений постоянных времени – от 250 до 600 мкс, у ФЧЭ с высокотемпературным нагревом (физических) τ от 70 до 350 мкс, при средних значениях 230÷250 мкс.

Среди выпускаемых промышленностью ФР практически отсутствуют образцы с $\tau < 70 \div 100$ мкс. Было установлено, что это определяется отбраковкой на ранних стадиях изготовления ФЧЭ, т.к. по ряду причин разработчики ОЭС ввели ограничение на верхний предел сопротивления ФР. Максимальное значение R_{max} обычно не должно превышать 1÷1,5 МОм. Учитывая возможные колебания R в процессе длительного хранения и сборки (монтаж ФЧЭ в корпус), сопротивление ФЧЭ по технологическому регламенту не должно превышать 0,8 МОм.

Было проведено измерение τ у большого числа ФЧЭ (обычно τ измеряется только у собранных ФР). Часть результатов этих измерений отражено на рисунках 4.18 и 4.19 точками в координатах $S_0^*(\tau)$. Граничные области распределения ограничены кривыми $\overline{S_{max}^*}$ и $\overline{S_{min}^*}$. Проведена и усредненная кривая $\overline{S_{cp}^*}$.

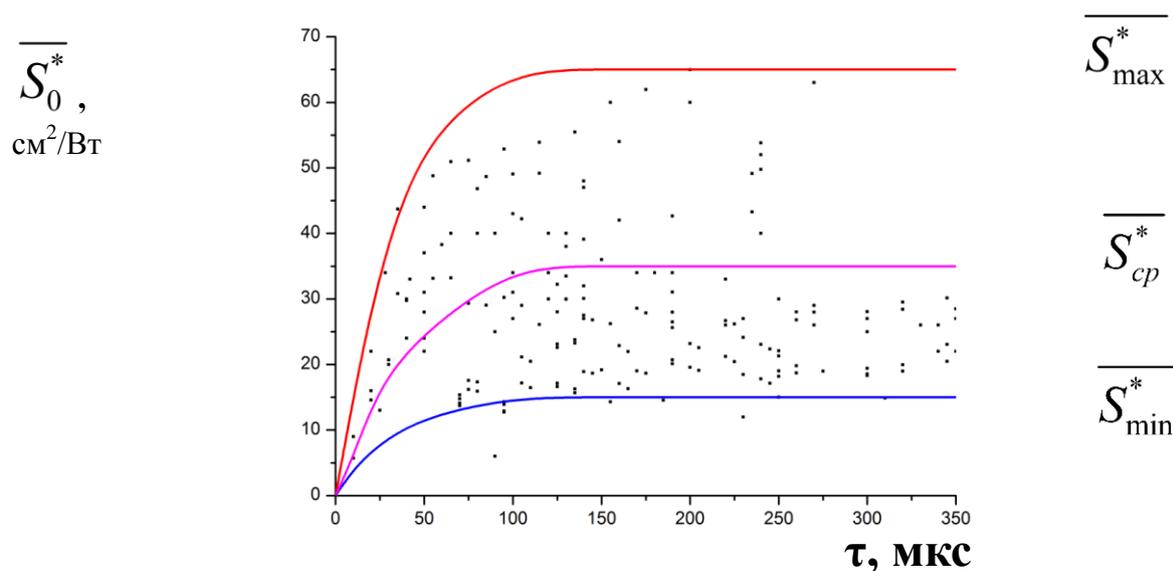


Рисунок 4.18 – Распределение значений приведенной чувствительности ФР по значениям времени релаксации [175]

Диапазон значений приведенной чувствительности ФЧЭ шире, чем приведенные на рисунках 4.12÷4.15, на которых образцы с τ от 70÷80 мкс вообще отсутствовали. Так, согласно рисунку 4.17, ФЧЭ с $\tau < 70$ мкс должны были быть отбракованы.

На рисунке 4.19 приведено распределение части ФЧЭ с низкими значениями τ . Здесь же приведено распределение ФР ФС1, предназначенных для неконтактных оптических взрывателей (НОВ) с ненормированными значениями D^* и сниженными значениями чувствительности. Соответствующем $\overline{S_{min}^*}$.

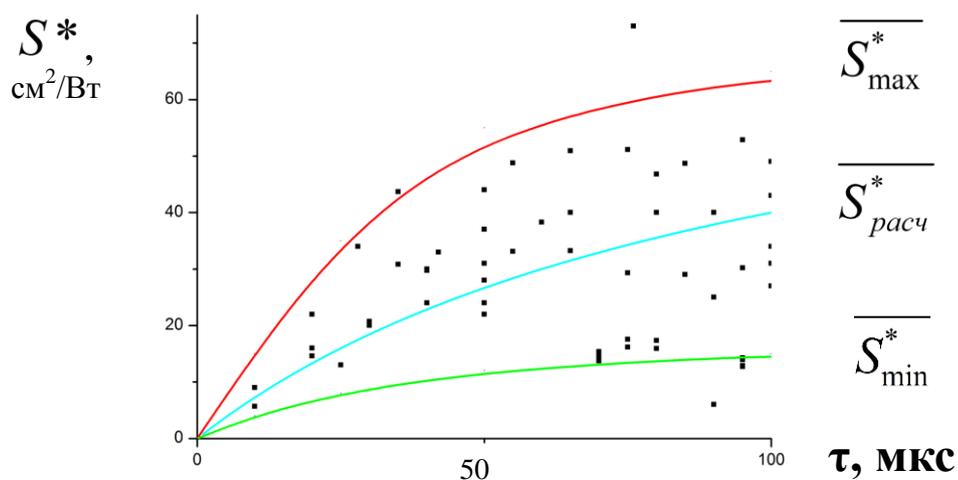


Рисунок 4.19 – Распределение значений приведенной чувствительности ФР по значениям времени релаксации [175]

В области малого времени жизни носителей (рисунок 4.19) средние значения приведенной чувствительности могут быть представлены уравнением вида:

$$\overline{S_{расч}^*} = \frac{10^6 \cdot \tau}{1 + 10^4 \cdot \tau}, \quad (4.5)$$

которое является частным случаем выражения (4.3) при

$$\frac{p \cdot d}{\eta} = (1 + 10^4 \cdot \tau) \cdot 10^{12}. \quad (4.6)$$

Принимая квантовую эффективность $\eta=1$, толщину фоточувствительного слоя за 1 мкм, можно получить оценочное выражение для концентрации свободных дырок: $p = \tau \cdot 10^{20}$, т.е. при $\tau=100$ мкс, $p=10^{16}$ см⁻³, что не противоречит литературным источникам, например, [78].

Исходя из формулы Р. Петрица (4.3), чувствительность на низких частотах можно представить следующей зависимостью: $S_{U_0} = C \cdot \tau / p$, при этом необходимо учитывать, что само время жизни зависит от концентрации носителей. Если концентрация ловушек захвата (в материале, близком к монокристаллическому) мала, рекомбинационные процессы должны соответствовать явлениям, характерным для монокристаллов, т.е. оже-рекомбинации, которая согласно [30], определяется зависимостью $\tau \sim const / p^2$ (до 10 мкс) и в этом случае $S \sim C \cdot \tau^{3/2}$.

При малой концентрации глубоких ловушек (центров рекомбинации), т.е. при компенсации центрами прилипания электронов донорных примесей, рекомбинация внутри ограниченного пространства (кристаллитов) происходит по смешанному механизму: зона-зона (как известно, вероятность такой рекомбинации мала), через центры (рекомбинация Шокли-Рида-Холла), поэтому чувствительность начинает расти пропорционально возрастанию концентрации избыточных дырок (захваченные на ловушки электроны не участвуют в рекомбинации), т.е. пропорционально времени жизни дырок.

При дальнейшем увеличении концентрации глубоких ловушек (центров рекомбинации) и концентрация дырок и время жизни дырок растут пропорционально концентрации ловушек N_t . В этом случае чувствительность перестает зависеть от времени жизни носителей

Другими словами в данном параграфе было показано, что при малых значениях времени жизни носителей чувствительность пропорциональна времени жизни носителей ($S_{U_0} \sim c \cdot \tau$ или даже $S_{U_0} \sim C \cdot \tau^{3/2}$).

Можно предположить, что два участка зависимости $S_{U_0} \sim f(\tau)$ связаны с двумя различными процессами релаксации (рекомбинации) носителей тока. Для ФР с малыми τ это

процесс рекомбинации зона-зона, во втором – рекомбинация электронов с дырками через процесс захвата электронов на уровень прилипания.

4.3 Исследование спектральных характеристик фоторезисторов

На рисунке 4.20 представлены спектральные характеристики типичных промышленных фоторезисторов, полученных физическим и химическим методом, в частности, приведенным в работах [175-177] (рисунок 4.20).

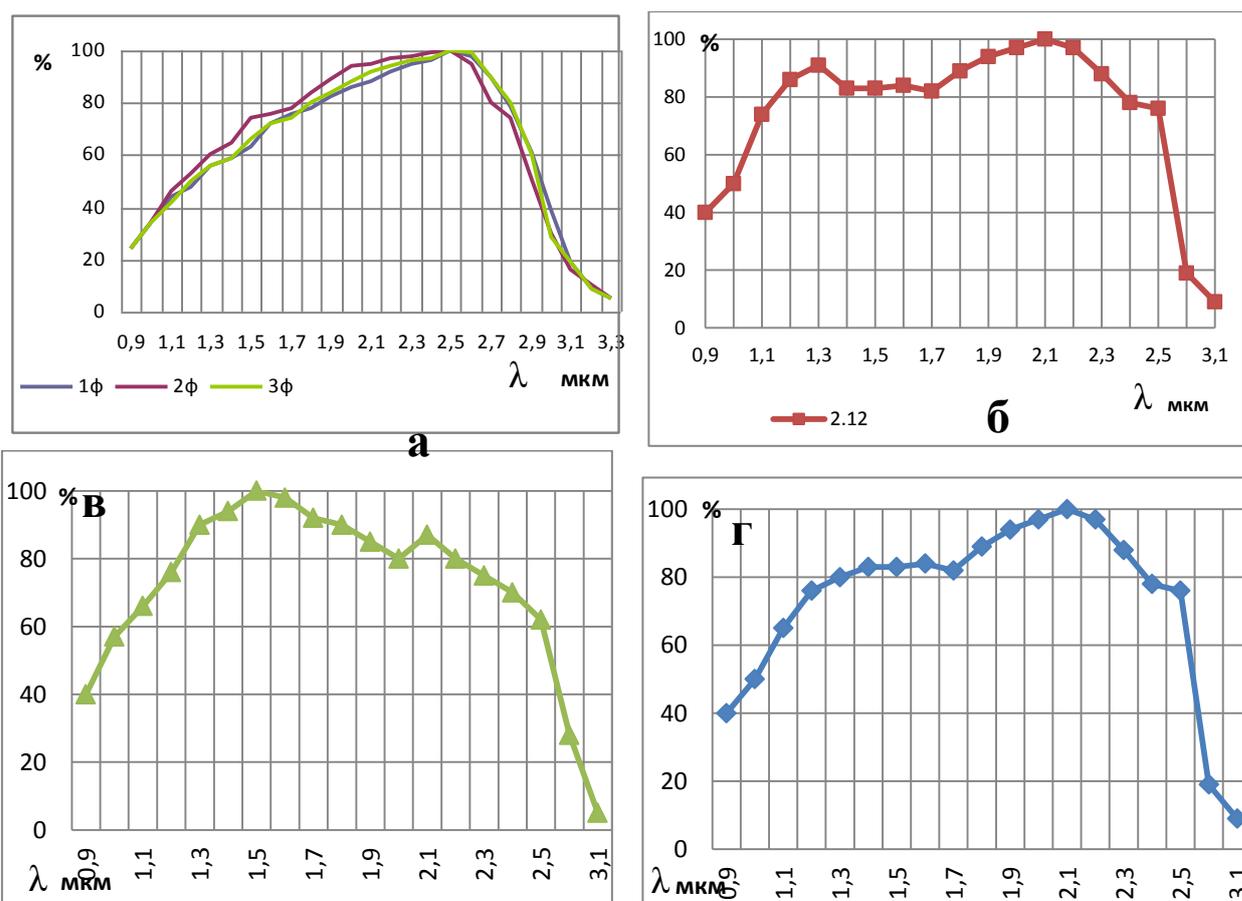


Рисунок 4.20 – Спектральные характеристики трех физически напыленных (а) и химически осажденных (б, в, г) ФЧЭ [175 - 179]

Отметим основные особенности представленных характеристик. Для слоев, полученных физическим осаждением (напылением с последующим прогревом на воздухе) (рисунок 4.20, а) спектральные характеристики имеют один максимум вблизи 2,5 мкм и «красную границу», соответствующую ширине запрещенной зоны ($E_g=0,4$ эВ при комнатной температуре, $\lambda''=3,1$ мкм). Принципиальной особенностью этих спектральных характеристик является отсутствие снижения чувствительности в коротковолновой области, связанной с поверхностной

рекомбинацией, имеющей огромное влияние на спектральные характеристики, например, фоторезисторов на основе InSb.

Для химически осажденных слоев спектральные характеристики имеют несколько максимумов, что характерно для структур типа «сэндвича» с разными E_g и λ'' около 2,7 мкм. Обычно такую форму спектральной характеристики объясняют двумя причинами: неоптимальной толщиной пленки (0,4 мкм против желаемых 1,5 мкм), как это отмечал М.С. Соминский [11] и встраиванием кислорода в структуру PbS.

В работе [20] высказано положение, согласно которому при освещении ФЧЭ фотонами с большей энергией (меньшей длиной волны) время жизни носителей заряда может уменьшиться в связи с поглощением этих фотонов в приповерхностной области, что приводит к падению чувствительности в этой коротковолновой области.

Как следует из рисунка 4.20, форма спектральных характеристик физических ФЧЭ хорошо повторяется, в то время как у химических ФЧЭ могут иметь место снижение чувствительности как в коротковолновой области (кривая на рисунке 4.20,г), так и в длинноволновой (кривая на рисунке 4.20,в). Наш коллега Х.С.Х. Мохаммед связал понижение чувствительности в коротковолновой области с выпадением второй фазы на основе соединений свинца и углерода (цианамид свинца $PbCN_2$ и основного ацетата свинца $PbO \cdot Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) [179].

В работе [179] высказано предложение к обсуждению причины сдвига длинноволнового края в сторону коротких длин волн с привлечением эффекта Мосса-Бурштейна: за счет возможного накопления электронов в зернах структуры пленки. Если учесть, что зерна (кристаллиты) представляют собой полупроводник *n*-типа (как это было сказано в литературном обзоре), на них адсорбируются кислородосодержащие молекулы – «связанный» (химически адсорбированный) и «обратимый» (физически адсорбированный) кислород, создающий поверхностные состояния акцепторного типа, которые определяют дырочную проводимость всей пленки. Внутри кристаллита может накапливаться значительное количество электронов, благодаря чему ширина запрещенной зоны PbS как бы увеличивается, сдвигая край собственного поглощения в коротковолновую часть спектра.

Другая возможность объяснения коротковолнового сдвига спектральной характеристики может быть связана с квантоворазмерными эффектами. Как было сказано в первом разделе, при уменьшении среднего размера наночастиц пленок оптическая ширина запрещенной зоны E_g может увеличиваться, согласно выражению (1.1), до 0.85 даже 1.5 эВ, что в несколько раз превышает ширину запрещенной зоны монокристаллического материала. Для оценки

возможности вклада наноразмерных эффектов мы провели исследования структуры пленок. Этот материал изложен в следующей главе.

Необходимо отметить, что в последние годы появляются статьи, согласно которым роль кислорода в структурах ZnS, ZnSe и т.п. далеко неоднозначна [180]. В сущности, кислород в PbS – это фоновая изоэлектронная примесь, изоэлектронный акцептор, который замещает серу в узлах решетки, при этом с точки зрения теории антипересекающихся зон (BAC – band anticrossing) встраивание кислорода приводит к разделению зоны проводимости на две подзоны: E_- (протяженные состояния) и E_+ (локализованное состояние). Расстояние между подзонами зависит от концентрации кислорода. С локализованным состоянием можно связать известные в литературе уровни, залегающие от 0,15 (уровни прилипания) до 0,23 эВ (рекомбинационные уровни). Однако нигде не сообщалось о проявлении *уменьшения* ширины запрещенной зоны по Урбаху, то есть не был зафиксирован сдвиг спектральной характеристики в область *меньших энергий*, что следовало бы ожидать в этом случае.

4.4 Исследование шума фоторезисторов, изготовленных различными технологиями

Как было сказано в первом разделе, шум фоторезисторов определяется тремя составляющими [181]: $1/f^\alpha$, тепловой или Джонсона-Найквиста и генерационно-рекомбинационный (ГРШ):

$$S_U(f) = \frac{\overline{U_{ш}^2}}{\Delta f} = \frac{A \cdot U_{см}^2}{f^\alpha \cdot A_{эф} \cdot d} + 4kT_d \cdot R + \frac{4 \cdot U_{см}^2 \cdot \overline{\Delta p^2}}{p^2 \cdot V} \cdot \frac{\tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (4.7)$$

где $U_{см}$ – напряжение на детекторе, k – постоянная Больцмана; T_d – рабочая температура ФР; R – электрическое сопротивление фоторезистора (ФР); p – концентрация дырок в образце; $\overline{\Delta p^2}$ – среднее значение концентрации избыточных дырок, пропорциональное τ_p ; τ_p – эффективное время жизни неравновесных носителей заряда; V – объем ФЧЭ, $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота модуляции излучения; A и α (близко к единице) – некие коэффициенты, зависящие от метода изготовления элементов.

Необходимо отметить монографию М. Маковейчука [182], в которой большое внимание уделено природе шума в структурно-неупорядоченных полупроводниках, и было отмечено, что экспериментальные данные «находятся в русле гипотезы Мак-Уортера о том, что такой шум обусловлен системой рассеивателей... с экспоненциально широким разбросом времен релаксации». Там же приводится зависимость шума $1/f^\alpha$ от числа свободных носителей заряда в виде:

$$S(f) = \frac{\alpha_\gamma}{f^\alpha \cdot n \cdot A_{\text{эфф}} \cdot d} \quad (4.8)$$

где n – концентрация носителей заряда в образце, $\alpha_\gamma = \alpha_\gamma(\mu)$ – коэффициент, характеризующий дефектность подсистемы.

Физика шумов рассматривалась в работах [155; 183-185], однако несовершенство аппаратуры не позволило системно интерпретировать экспериментальные данные. Так в работах [61, 186] происхождение шума $1/f^\alpha$ объясняют случайным процессом захвата и выброса носителей ловушками, что приводит к флуктуациям числа дырок в проводящих инверсионных каналах. Причем, по мнению авторов, эти ловушки расположены в окисной фазе исключительно *на поверхности* ФЧЭ. Тот факт, что во всем частотном диапазоне преобладает шум типа $1/f^\alpha$, воспринимается как данность [3]. Для ФР, технология которых ориентирована на постоянство удельной обнаружительной способности в более широком диапазоне частот, основным критерием является превалирование генерационно-рекомбинационного шума над фликкер-шумом.

Исследования СПМШ фоторезисторов на основе PbS проводились на кафедре полупроводниковой электроники в течение нескольких лет. Методика проводимых исследований СПМШ сообщалась в [168], результаты измерений ФЧЭ на основе PbS нашли свое отражение в ряде статей с участием автора [167, 173, 175, 176, 187-199] и в диссертации А.Л. Комиссарова [200]. Отметим основные итоги исследований СПМШ фоторезисторов на основе сульфида свинца.

4.4.1 СПМШ химических фоторезисторов

Порог чувствительности фоторезисторов *улучшается* за счет *уменьшения* шума. В разделе 4.1 сопоставление ФР по D^* и $U_{ш}$ проводились на одной частоте – 400 Гц, при этом невозможно было установить вид шума, а, следовательно, пути влияния на него. С помощью установки для исследования спектральной плотности мощности шума (СПМШ), представленной в подразделе 2.1.3, мы смогли получить дополнительную информацию.

Работа делилась на несколько этапов: исследовались СПМШ приборов, находящихся на длительном хранении, затем проводились исследования свежеприготовленных структур. Часть приборов подвергалась дополнительному нагреву для определения роли повышенных температур, а часть приборов была разобрана, чтобы определить влияние воздуха на незащищенную полупроводниковую структуру ФЧЭ. Отметим основные особенности СПМШ приборов, изготовленных химическим методом.

На рисунке 4.21, а, б и в представлены типичные спектры плотности мощности шума (СПМШ) фоторезисторов 9Э47 (“Вираз”), изготовленных более 20 лет назад и имеющих размер ФЧЭ ($A_{\text{эфф}}=1 \times 1 \text{ мм}^2$). Приборы подбирались следующим образом: различающиеся достаточно сильно по темновому сопротивлению (от 356 кОм до 1,07 МОм), они отвечали требованиям заказчика по значению удельной обнаружительной способности в диапазоне свыше 400 Гц.

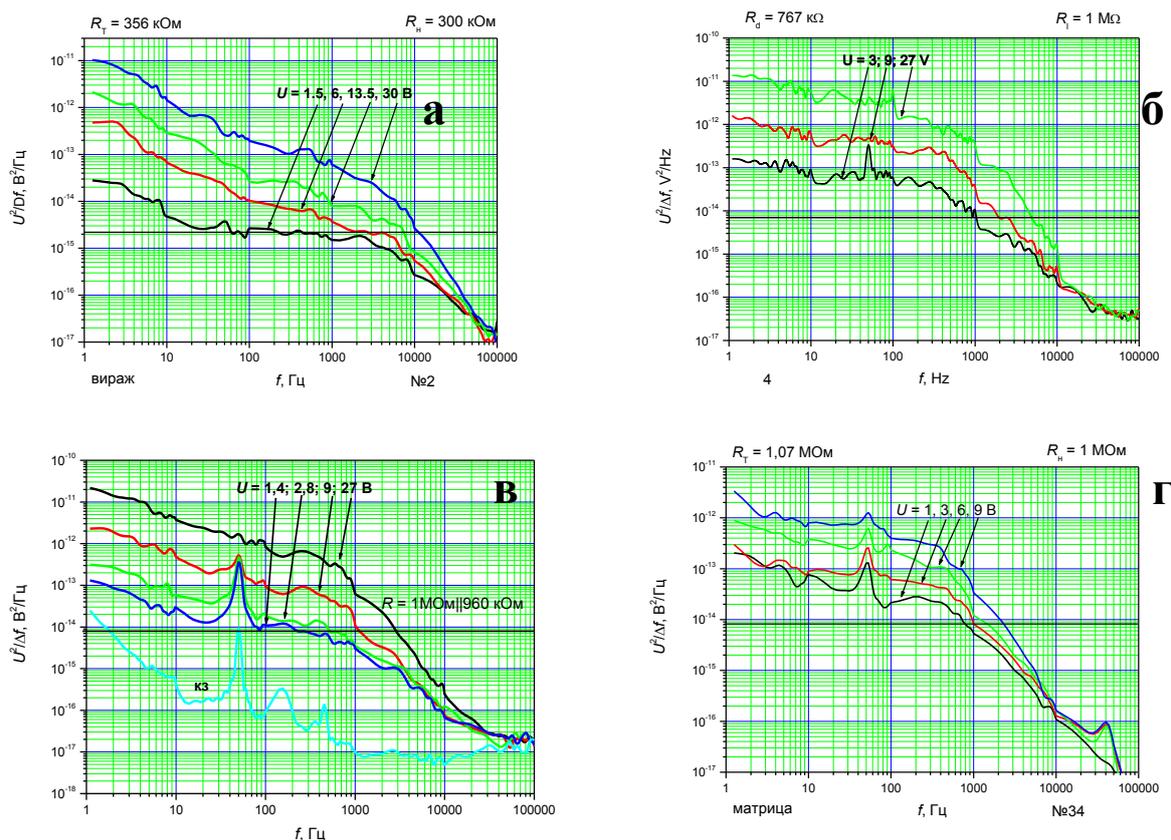


Рисунок 4.21 – СПМШ типичных химических ФЧЭ [176, 198]

Фоторезисторы различаются темновым сопротивлением, отмеченным на рисунках, но отвечают требованиям по удельной обнаружительной способности

На рисунке 4.21, г представлен спектр шума одного из элементов фоточувствительной линейки, содержащей 64 ФЧЭ и изготовленной химическим осаждением, т.е. при том же сопротивлении 1 МОм размер площадки ($A_{\text{эфф}}=1 \times 0,5 \text{ мм}^2$).

На приведенных рисунках представлены спектры, измеренные при различных напряжения смещения на цепочке (значения напряжения смещения представлены на графиках), состоящей из исследуемого фоторезистора и нагрузки. Значения нагрузочного (R_n) и темнового (R_T) сопротивлений также указаны над графиками.

Сплошная черная линия показывает уровень теплового шума Джонсона-Найквиста, рассчитанное по формуле (1.22) для сопротивления $R = (R_{ФР} \cdot R_H) / (R_{ФР} + R_H)$ – эквивалентное сопротивление ФР и нагрузки. Эта линия фактически определяет достоверный частотный интервал СПМШ. Как уже было сказано, тепловой шум – это минимально возможный шум, поэтому «завал» СПМШ на частотах свыше 2 кГц определяется $\tau_{RC} = R_{экв} \cdot C_{уст}$, где $C_{уст}$ – емкость установки, равная примерно 2 нФ. Другими словами, достоверные значения СПМШ приборов только до частот, где шум превышает шум Джонсона-Найквиста, поэтому часть спектров на высоких частотах мы не учитывали.

На рисунке 4.21, в также представлен СПМШ установки в режиме короткого замыкания (кз, голубая кривая), определяющий нижний предел достоверности измерений. Как видно на рисунке СПМШ фоторезисторов имеют некоторые особенности:

- у фоторезисторов СПМШ которых представлены на рисунке 4.21, б и в в среднем диапазоне шум соответствует шуму Джонсона-Найквиста (его значение показано черной линией);
- на частотах ниже 1000 Гц кроме шума Джонсона-Найквиста наблюдается генерационно-рекомбинационный шум (ГРШ) и шум типа $1/f^\alpha$ (характерная особенность СПМШ этих шумов – возрастание, пропорциональное квадрату нагрузочного тока);
- у ФР №4 (рисунок 4.21, а) и ФЧЭ многоэлементного фотоприемника (матрица) слабо выражена составляющая избыточного $1/f^\alpha$: этот шум явно наблюдается в диапазоне 1-10 Гц при значении $\alpha \approx 1$.

На следующем этапе проводилось исследование СПМШ фоторезисторов ФР-202, изготовленных в ФГУП «Альфа» в 2007-2012 гг. Исследовались две выборки – приборы, изготовленные в 2007-2008 (50 штук) [190] и приборы, изготовленные в 2012 г. непосредственно после их изготовления (50 штук) [196] (таблица П4.6) приложения.

Перед исследованием СПМШ у приборов измерялись темновые сопротивления R_T , на установке К-54.410 измерялся сигнал и шум при температуре 290 К, на частоте 400 Гц при напряжении питания на цепочке ФР – R_H 15 В (при нагрузочном сопротивлении $R_H = 150$ кОм), от АЧТ с температурой 573 К, по которым рассчитывались вольтовая чувствительность (S_u) и удельная обнаружительная способность (D^*). Большинство приборов (94%) имели темновое сопротивление в пределах 0,25...0,3 МОм.

ФР с $D^* = (0,7...0,9) \cdot 10^9$ см·Вт⁻¹·Гц^{1/2} (62% от выборки) можно отнести к типичным приборам. Наряду с ними имелись приборы с высоким значением D^* ($1...1,5$)·10⁹ см·Вт⁻¹·Гц^{1/2} (22% от выборки) и низким значением D^* ($0,5...0,6$)·10⁹ см·Вт⁻¹·Гц^{1/2} (16% от выборки). У

большинства приборов (44%) значения вольтовой чувствительности находились в пределах 1000...1500 В/Вт, у 28% – в пределах 2000...2500 В/Вт, у 8% сигнал был менее 1000 В/Вт и у 6% – более 3000 В/Вт. По значениям шума на 400 Гц: у 22% шум находился в пределах 0,4...0,49 мкВ·Гц^{-1/2}, у 44% в пределах 0,3...0,39 мкВ·Гц^{-1/2}, у 32% в пределах 0,2...0,29 мкВ·Гц^{-1/2} и, наконец, у одного прибора значение шума был менее 0,2 мкВ·Гц^{-1/2}.

На рисунке 4.22, а и б представлены СПМШ ФЧЭ № 2, 34, шум которых был максимален (0,49 мкВ·Гц^{-1/2}), S_u составляли 3360 и 1450 В/Вт соответственно D^* равна $1,16 \cdot 10^9$ и $0,5 \cdot 10^9$ см·Вт⁻¹·Гц^{1/2} [190].

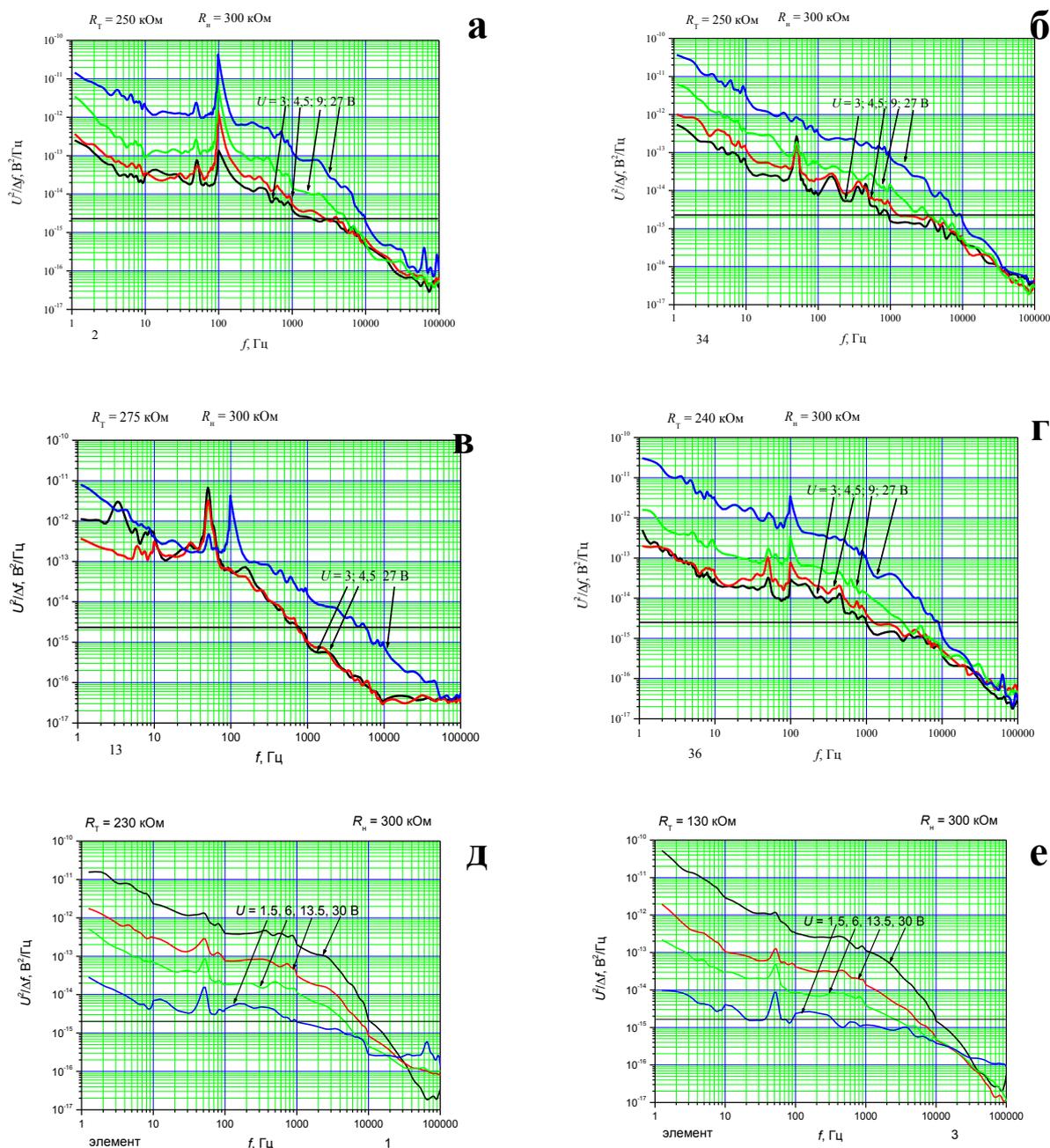


Рисунок 4.22 – СПМШ химических ФЧЭ ФР-202 [190, 196]: выдержанных (изготовлены в 2007 г.) (а-г) и свежеприготовленных (д,е)

ФЧЭ №13, рисунок 4.22,в имел минимальное напряжение шума – $0,16 \text{ мкВ}\cdot\text{Гц}^{-1/2}$ при $S_U=1120 \text{ В/Вт}$, $D^*=1,16\cdot 10^9 \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}\cdot\text{Гц}^{1/2}$. Наконец, у ФЧЭ №36 при высоком значении вольтовой чувствительности (3230 В/Вт) были «средние» значения шума: $0,38 \text{ мкВ}\cdot\text{Гц}^{-1/2}$ ($D^*=1,42\cdot 10^9 \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}\cdot\text{Гц}^{1/2}$).

Хотелось бы отметить следующие особенности СПМШ этих фоторезисторов:

- при малых смещениях (до 1,5 В) у фоторезисторов в диапазоне $10\dots 3000 \text{ Гц}$ шум соответствует шуму Джонсона-Найквиста (его значение показано черной линией);
- у всех фоторезисторов на частотах ниже 1000 Гц кроме шума Джонсона-Найквиста наблюдается генерационно-рекомбинационный шум (ГРШ) и шум типа $1/f^\alpha$ (как уже было сказано, характерная особенность СПМШ этих шумов – возрастание, пропорциональное квадрату нагрузочного тока), при значениях $\alpha \approx 0,5\dots 0,7$, значение α со временем несколько уменьшается, у «физических» ФР значение α несколько выше и составляет $0,9\dots 1$;
- СПМШ выдержанных ФЧЭ практически ничем не отличаются от СПМШ свежеприготовленных элементов [196], иначе: параметры фоторезисторов на основе PbS стабильны во времени.

Изменяя концентрацию окислителя в растворе, можно получить элементы с меньшим темновым сопротивлением, но с шумом типа $1/f^\alpha$ во всем диапазоне (рисунок 4.23).

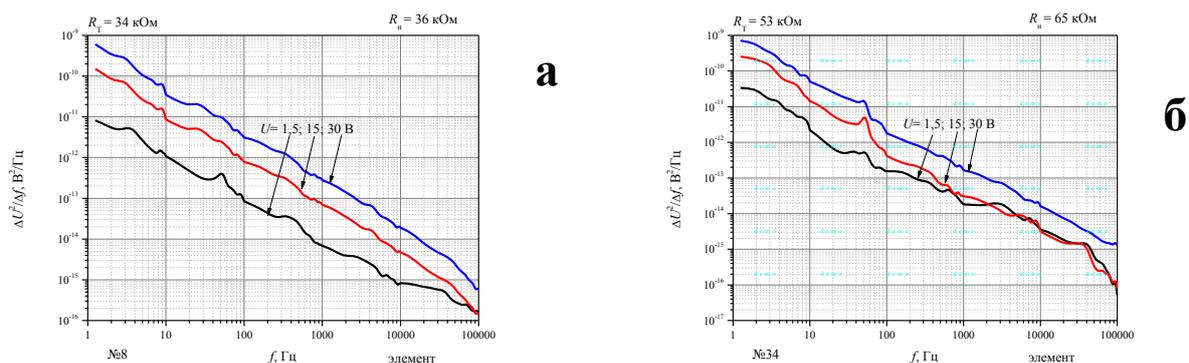


Рисунок 4.23 - СПМШ фоторезисторов типа ФР-202 с увеличенной концентрацией окислителя [196]

На рисунке 4.24 представлены СПМШ фоторезисторов ФР-3АН, эти фоторезисторы подвергались высокотемпературной обработке, как и физические ФЧЭ. Следует отметить наличие у этих ФЧЭ шума типа $1/f^\alpha$ во всем диапазоне.

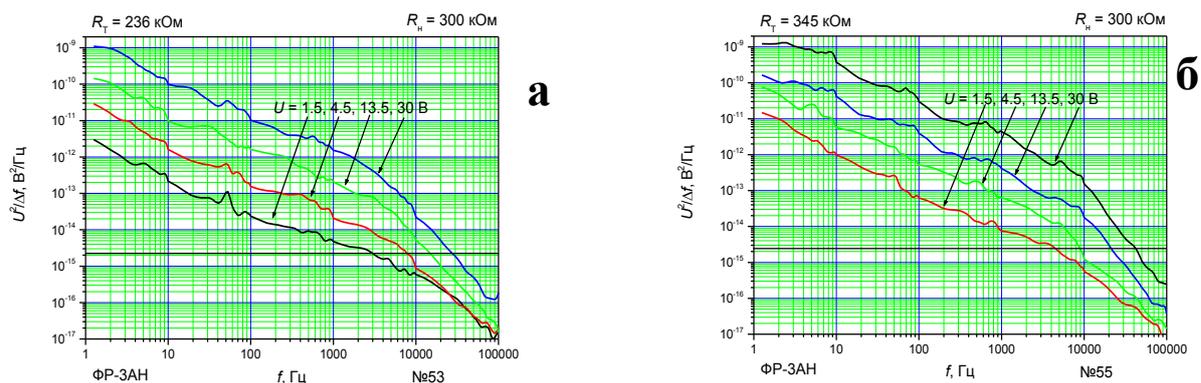


Рисунок 4.24 - СПМШ типичных фоторезисторов ФР-3АН (химическое осаждение с высокотемпературным отжигом)

Близкие к этим СПМШ демонстрируют элементы с применением гидросульфид натрия в качестве восстановителя (рисунок 4.25): при изготовлении ФР №32-32 концентрацию восстановителя была несколько меньше, чем у ФР 2-58. Оба прибора обладали малым временем релаксации (менее 250 мкс).

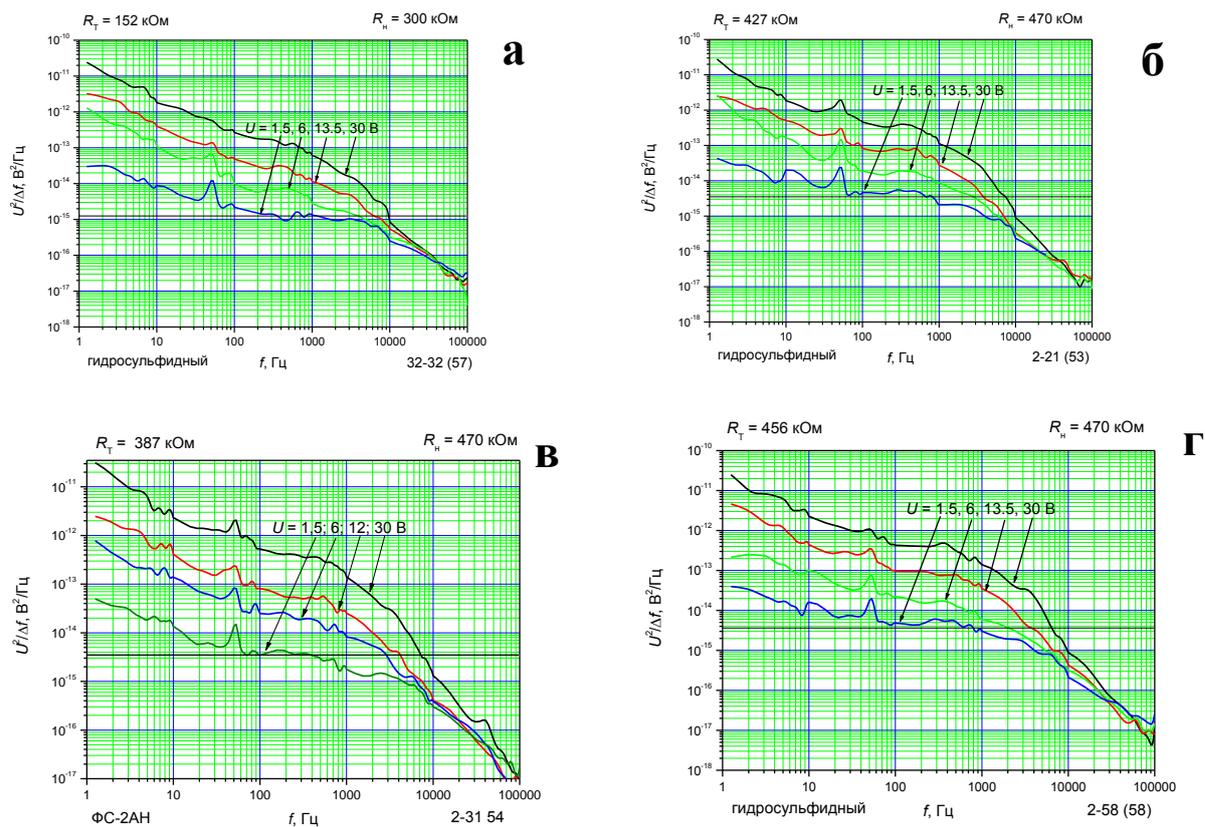


Рисунок 4.25 - СПМШ фоторезисторов с применением гидросульфита

Повышение концентрации кислорода (путем введения в раствор окислителя или дополнительного отжига) приводит к преобладанию шума $1/f^\alpha$ во всем диапазоне.

4.4.2 СПМШ физических фоторезисторов

На рисунке 4.26 приведены спектральные зависимости СПМШ типичных фоторезисторов.

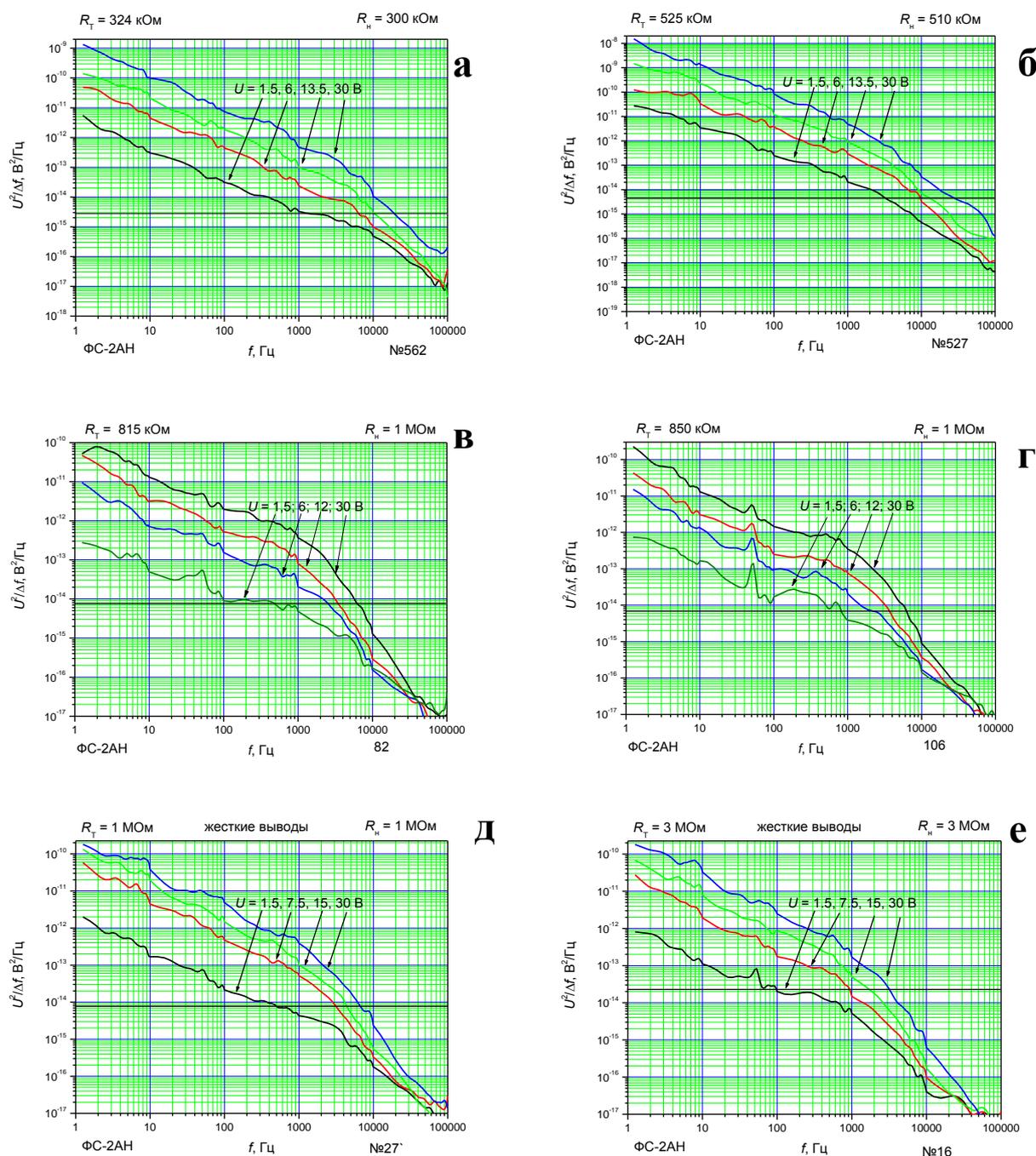


Рисунок 4.26 - СПМШ физических фоторезисторов ФС-2АН
Фоторезисторы различаются значениями темновых сопротивлений R_T

Данная выборка определялась по значениям темнового сопротивления: от 324 кОм (рисунок 4.26,а) до 3МОм (рисунок 4.26,г). Несмотря на разницу в темновых сопротивлениях, у всех этих приборов наблюдается шум типа $1/f^\alpha$ при $\alpha \approx 1$.

Постоянная времени этих приборов также различалась: минимальная, составляющая $140 \pm 50\%$ мкс была у приборов с №№ 82 и 106, у остальных ФР она находилась в диапазоне $250 \div 350$ мкс. Важно отметить, что именно у этих ФР в диапазоне 60-400 Гц генерационно-рекомбинационные шумы сравнимы с избыточными, а сами СПМШ близки к кривым, представленным на рисунке 4.25, т.е. к гидросульфидным химическим ФР.

Можно предположить, что уменьшение времени жизни носителей связано со снижением шум типа $1/f^\alpha$, т.е. их природа одинакова.

Для решения некоторых задач ОЭС чрезвычайно большое значение имеет шум на низких частотах ($10 \div 20$ Гц). Была проанализирована зависимость изменения шума от проводимости фоторезисторов для установления связи шума типа $1/f^\alpha$ и концентрации носителей (в предположении, что подвижность носителей постоянна). Сопоставление значений шума на частоте 15 и 400 Гц дает некий коэффициент $K_f = U_{ш15Гц} / U_{ш400Гц}$. При сохранении зависимости $1/f^\alpha$ этот коэффициент должен быть равен 5.

Как уже было сказано, были проанализированы параметры 350 приборов, на рисунке 4.27 представлена зависимость распределения приборов по значению темнового сопротивления, а на рисунке 4.28 – зависимость средних значений $\overline{K_f}$ по каждому поддиапазону проводимости от темновой проводимости σ .

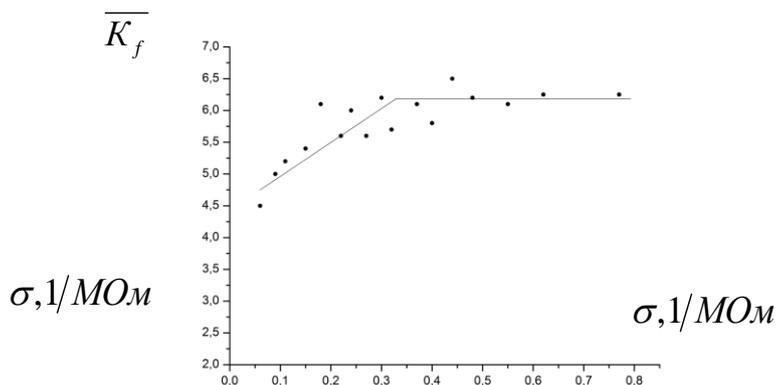
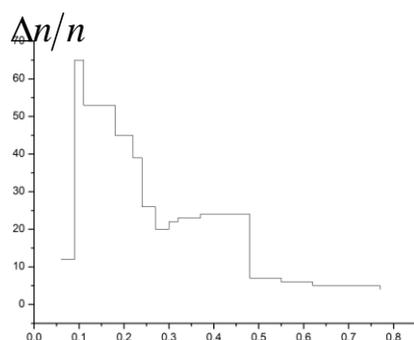


Рисунок 4.27 – Распределение ФС2АН по значениям темновой проводимости

Рисунок 4.28 – Зависимость коэффициента шума от проводимости структур

Анализируя зависимость, видны два участка: для $\overline{K_f} = (4,5 \div 6)$ ($R = 0,1 \div 0,5$ МОм) $\overline{K_f} = 6$ и постоянен в диапазоне $\overline{K_f} = (0,5 \div 2)$ МОм⁻¹ $\overline{K_f}$ линейно возрастает с ростом проводимости (ростом концентрации носителей) от 4,5 до 6. Причем число приборов в обеих частях

зависимости примерно одинаково. Таким образом, возрастание отношения значения шума на 15 и 400 Гц связано с ростом концентрации основных носителей (дырок), но начиная с $(0,3 \div 0,5) \text{ МОм}^{-1}$ это отношение стабилизируется.

На рисунке 4.29 представлены СПМШ фоторезисторов ФС-12АА (“Иней”): низкоомные (рисунок 4.29, а и б) «средние» (рисунок 4.29, в и г) и высокоомные (рисунок 4.29, г и д). Низкоомные ФР являются «нормальными» для приборов данного типа, в связи с тем, что в системе они охлаждаются холодильниками Джоуля-Томпсона, высокоомные приборы, СПМШ которых представлены на рисунках 4.29, г и д являются бракованными по значению сопротивления.

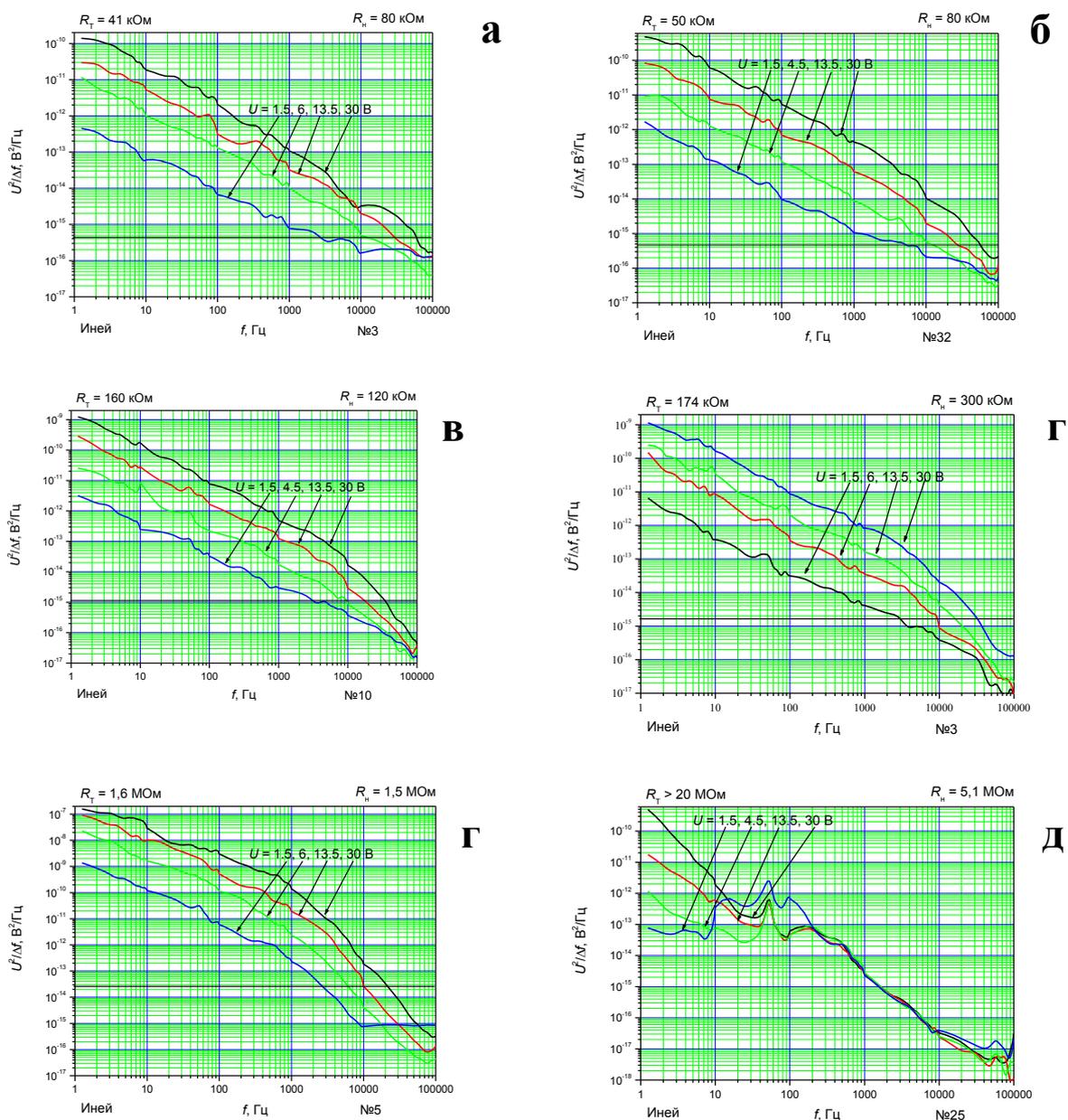


Рисунок 4.29 - СПМШ физических фоторезисторов ФС-12АА (“Иней”)

В заключении представлены типичные СПМШ трех многоэлементных (64 ФЧЭ) ФЧ линий (рисунок 4.30), обозначенных как матрицы с номерами 16, 17 и 20, изготовленные в едином технологическом процессе. В отличие от одиночных ФР, сопротивления элементов матриц близки друг другу: для №16 выбраны элементы с наименьшим (860 кОм) и наибольшим (1,3) МОм, для приборов с №№ 17 и 20 значения темновых сопротивлений

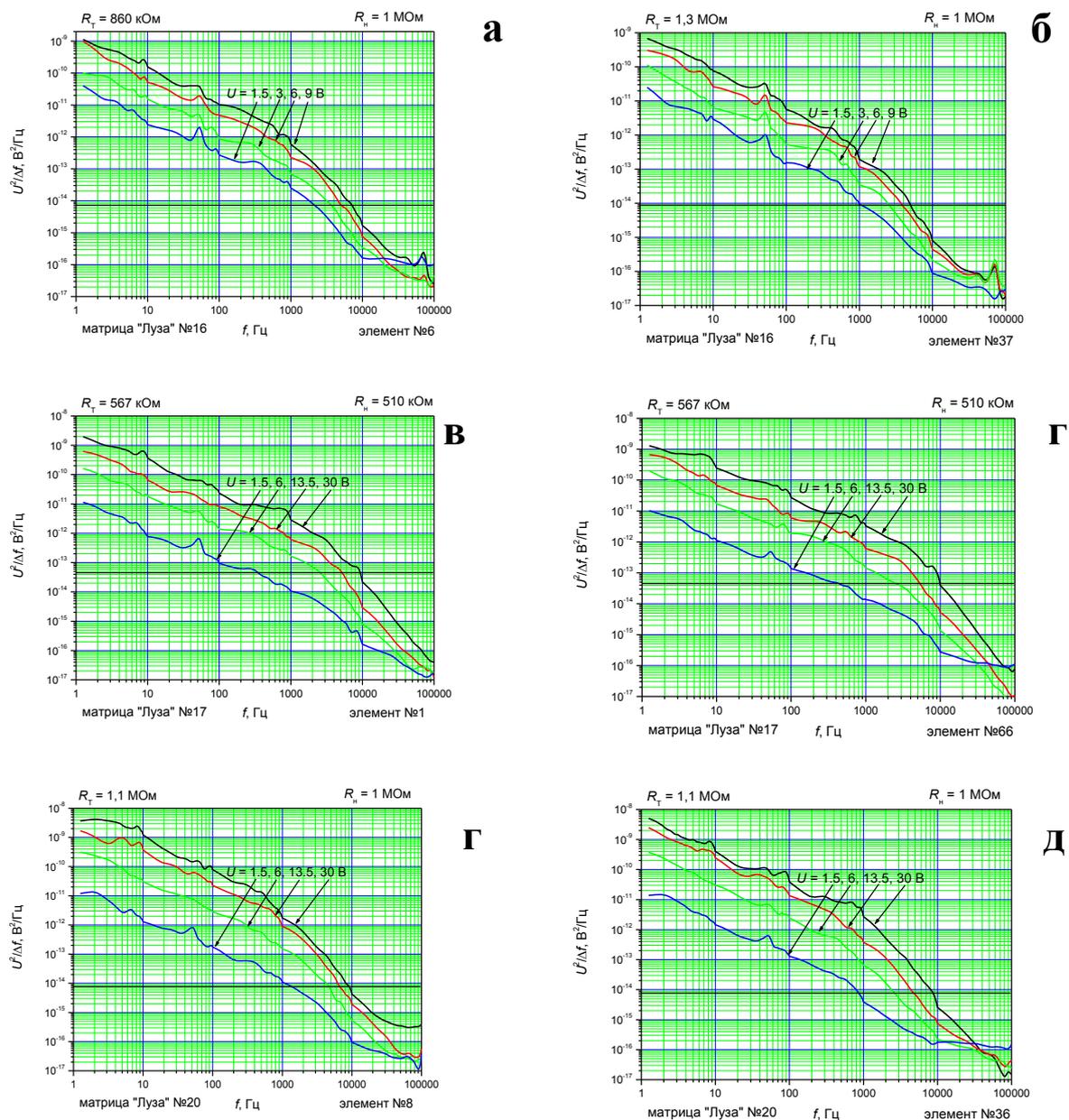


Рисунок 4.30 - СПМШ физических многоэлементных фоточувствительных линеек

Значения шума на конкретных частотах также хорошо совпадают для элементов одной линейки. Сравнение СПМШ физических ФЧЭ с химическими отожженными элементами (рисунок 4.22) позволяет предположить, что отсутствие области преобладания ГРШ связано именно с введением дополнительного кислорода в структуру.

4.4.3 СПМШ вакуумных фоторезисторов

В работе [170] были представлены типичные спектры плотности мощности шума (СПМШ) вакуумных приборов, технология которых описана в подразделе 3.1. На рисунке 4.32 представлены спектры шума типичных приборов, измеренные при различных напряжениях смещения.

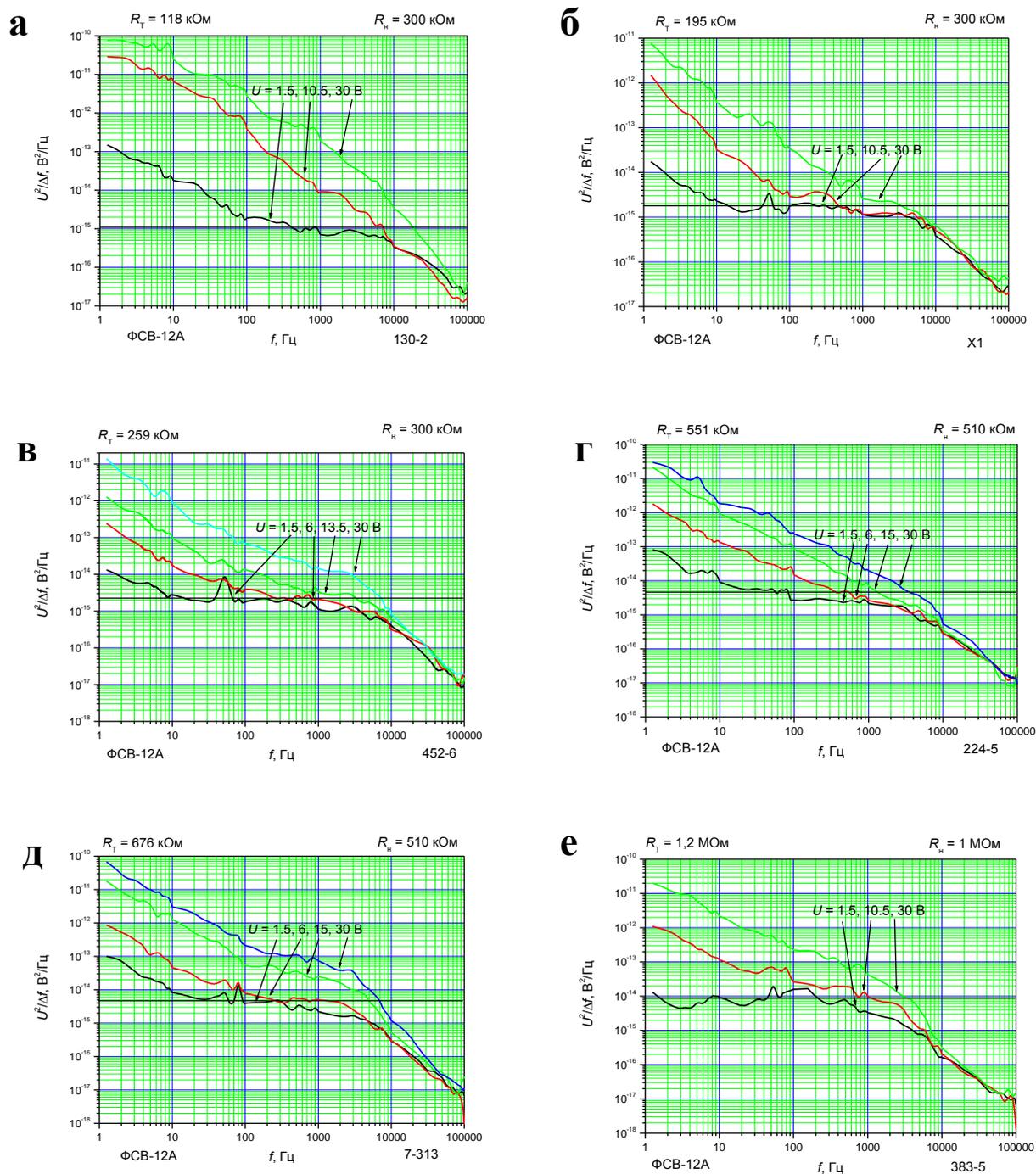


Рисунок 4.32 – СПМШ «вакуумных» ФР

Следует отметить, что у приборов с №№ 452-6 (в), 7-313 (д) и 383-5 (е) имеется область преобладания генерационно-рекомбинационного шума (ГРШ) в диапазоне 200 Гц÷1 кГц, у приборов имеющих малое темновое сопротивление (а, б и в) шум типа $1/f^\alpha$ превалирует над ГРШ во всем диапазоне. Поликристалличность пленок определяет шум типа $1/f^\alpha$ рассматриваемых ФР [182, 198, 199].

Коэффициент пропорциональности (A в формуле (1.24)), также как и угол наклона прямой $I_{ш}$ от $I_{ФР}$, сильно отличается как в пределах группы однотипных ФР, так и между группами ФР. Диапазон значений A составляет $(1\div 5) \cdot 10^{-8}$.

По графику зависимости СПМШ от частоты можно оценить концентрацию носителей (в нашем случае концентрацию дырок – p) по двум значениям плотности P_1, P_2 на двух частотах f_1, f_2 [199]:

$$P_1 - P_2 = I_{см}^2 / (p \cdot V) \cdot ((f_2 - f_1) / (f_2 \cdot f_1)). \quad (4.9)$$

Расчеты для типичных структур дают значения $p = 10^{17} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что не противоречит литературным источникам, представленным, например, в [77, 78]. Расчеты для конкретных спектров будут представлены в разделе 6.

Так как, $U_{ш} \sim \tau_p / p$, в то время как у «физических» ФР с ростом концентрации кислорода $U_{ГРШ}$ возрастает (за счет увеличения времени жизни), у «физических» она подавлена высокой концентрацией дырок, то есть шум типа $1/f^\alpha$ становится преобладающим.

В отличие от «физических» ФР с высокотемпературным окислением, имеющих на поверхности плотную пленку ланаркита, у «вакуумных» ФР проводимость с ростом концентрации кислорода изменяется существенно, опережая рост τ . Так как $U_{ш} \propto \tau / p$, в то время как у «физических» ФР с ростом концентрации O_2^- $U_{ГРШ}$ возрастает (за счет увеличения времени жизни), у «физических» она подавлена высокой концентрацией дырок, то есть шум типа $1/f$ становится преобладающим.

С другой стороны ограниченность число барьеров в пленке должна была вызвать отдельные пики шумов, а не непрерывный шум типа $1/f^\alpha$.

Фактически внутри кристаллитов мы имеем дефектность объемной структуры сопоставимую с дефектностью поверхности. Эти дефекты могут захватывать электроны и создавать энергетические состояния по всей запрещенной зоне, тем самым формируя шум типа $1/f^\alpha$. В химически осажденных слоях степень упорядочения несколько выше, благодаря чему в небольшом частотном диапазоне 100-1000 Гц может наблюдаться преобладание генерационно-

рекомбинационного шума. В физически осажденных ФЧЭ ГРШ подавлен во всем частотном диапазоне.

Выводы по главе

1. Основные промышленные технологии изготовления ФЧЭ на основе PbS – химические (гидрозин-гидратные, гидросульфатные), физические и вакуумные – при пересчете с учетом $U_{\phi p}$, размеров ФЧЭ, толщины пленки d обеспечивают равные S_U^* в широком диапазоне τ (от 70 до 600 мкс) в пределах 60-65 $[см^2/Вм]$ от АЧТ с $T=573$ К при среднем значении $\overline{S_U^*}=30 [см^2/Вм]$.

2. Ограничения, вводимые за счет нормирования R_T и $U_{\phi p opt}$, определяют условия первичного отбора, применительно к конкретным ОЭС, слабо влияют на S_0 и D^* , однако зачастую не позволяют полностью перекрыть весь диапазон возможных времен релаксации (рисунки 4.11-4.14).

3. Определяющим для S_U^* является отношение τ/p , причем τ – реально измеряемая величина, а p – расчетная. У реальных промышленных ФР $p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что соответствует данным по измерению Холла. У ФР S_0^* практически одинакова в широком диапазоне τ , т.е. S_0^* не зависит от τ . У экспериментальных ФЧЭ (специально обработанных), ФС-1 и, возможно, у «бескислородных») значения S_0^* возрастают с ростом τ в диапазоне от 5÷7 до 60÷70 мкс.

4. Как показывают распределения при хранении приборов порог чувствительности *улучшается* за счет *уменьшения* шума.

5. Фоторезисторы, изначально имеющие высокое значение сопротивления (малую концентрацию свободных носителей заряда) сохраняют свои параметры, в то время как ФР с относительно малым сопротивлением (большой концентрацией свободных носителей заряда) со временем демонстрируют ограничение свободы передвижения носителей, что вероятнее всего связано с захватом электронов на КСП [171].

6. Сопротивление образцов не связано со временем релаксации, чувствительность возрастает с ростом времени жизни носителей при малых значениях этого времени, но при достижении значения τ 200÷250 мкс чувствительность становится неизменным.

7. При постоянном значении τ с ростом сопротивления (снижением концентрации носителей) чувствительность приборов также линейно возрастает. Можно утверждать, что имеет место зависимость $S_0 = const \cdot \tau/p$.

8. При малых концентрациях ловушек захвата (в материале, близком к монокристаллическому) рекомбинационные процессы должны соответствовать явлениям, характерным для монокристаллов, т.е. оже-рекомбинации, которая согласно [30], определяется зависимостью $\tau \sim c/p^2$ (до 10 мкс) (в этом случае возможна зависимость $S \propto C \cdot \tau^{3/2}$).

9. Можно предположить, что два участка зависимости $S_{U_0} \sim f(\tau)$ связаны с двумя различными процессами релаксации (рекомбинации) носителей тока. Для ФР с малыми τ это процесс рекомбинации зона-зона, во втором – рекомбинация электронов с дырками через процесс захвата электронов на уровень прилипания.

10. Увеличивая концентрацию окислителя в растворе, можно получить элементы с меньшим темновым сопротивлением, но с шумом типа $1/f^\alpha$ во всем диапазоне (рисунок 4.17).

11. Поликристалличность пленок на наноуровне определяет шум типа $1/f^\alpha$ рассматриваемых пленок [182, 198, 199]. Таким образом, данный шум не является избыточным для ФЧЭ, а органически им присущ.

12. Коэффициент пропорциональности (A в формуле (1.24)), также как и угол наклона прямой $I_{ш}$ от $I_{ФР}$, сильно отличается как в пределах группы однотипных ФР, так и между группами ФР. Диапазон значений A составляет $(1 \div 5) \cdot 10^{-8}$.

13. Показано, что концентрация носителей, определяемая по СПМШ фоторезисторов, находится в хорошем соответствии с литературными данными, исходящими из исследований холловской концентрации.

14. Показано, что возрастание отношения значения шума на 15 и 400 Гц связано с ростом концентрации основных носителей (дырок), но начиная с $(0,3 \div 0,5) \text{ МОм}^{-1}$ это отношение стабилизируется.

5 МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Анализ литературных источников и технологии изготовления ФЧЭ показывает, что высокотемпературные процессы на воздухе приводят к обеднению поверхностных слоев серой, что эквивалентно внедрению в слои донорных примесей. Наиболее чувствительными являются слои, демонстрирующие интегральную проводимость p -типа.

В разделе 4 показано, что время релаксации фотопроводимости τ зависит от метода изготовления и определяет чувствительность ФР: с ее ростом чувствительность возрастает, но среднее значение чувствительности перестает зависеть от τ , начиная со $70 \div 100$ мкс.

Возникает естественный вопрос, чем отличается структура пленок, полученных различными методами, и чем различаются ФЧЭ с разными частотными свойствами, поэтому в данном разделе рассмотрена морфология и состав ФЧЭ с точки зрения выяснения причин различия их параметров и характеристик. Особое внимание уделено выяснению связи морфологии и частотных характеристик ФР.

Исследованию морфологии и структуры ФЧЭ посвящен ряд работ, среди которых имеет смысл особенно выделить работы Мальмана [87], В.Н. Верцнера [201-205], Спенсера (H.E. Spencer) [206] Котиал (G.P. Kothiyal) [207], Басу [97], Тринидад (T. Trinidad) [208], а также Риверы-Ниблас (J.O. Rivera-Nieblas) [125]. Как было показано Эспевигом (S. Espevik) [209] и Котиал [207], свойства пленки сульфида свинца зависят от микроструктуры и морфологии. В 2008-2015 гг. в НИУ МЭИ была проведена работа по изучению морфологии и состава ФЧЭ на основе PbS, полученных различными методами. При этом использовалась аппаратура, описание которой было приведено в разделе 2.

5.1. Физические фоточувствительные элементы

Морфология, микроструктура, химический состав фоточувствительных слоев фоторезисторов, изготовленных физическим методом, исследовались в МЭИ, в Рязанском государственном радиотехническом университете, в Институте нанотехнологий микроэлектроники РАН.

На рисунке 5.1 представлена морфология поверхности непосредственно после напыления (до высокотемпературного отжига на воздухе). На рисунке отчетливо видны кристаллиты кубической формы, размеры которых составляют около 0.5 мкм.

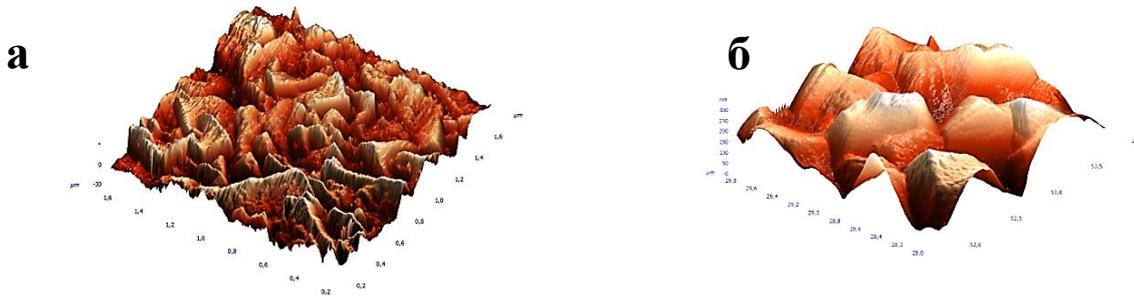


Рисунок 5.1 – Двухмерное (а), трехмерное (б) изображение поверхности ФЧЭ, полученного физическим методом (до термообработки) (ФС-9АН) [210]

Кубическая структура напыленной пленки еще заметнее при использовании электронно-ионного микроскопа VIONFEI (Plasma-Fib) Nova 600 NanoLab с приставкой BRUKER) и метода прецизионного ионного травления (рисунок 5.2).

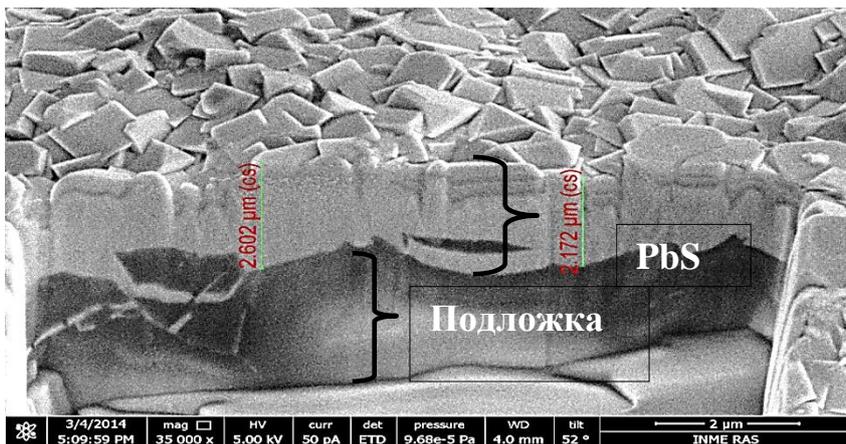


Рисунок 5.2 – Изображение среза напыленной пленки PbS «физических» ФЧЭ [211]

Как видно из рисунка, слои, изготовленные вакуумным напылением, изначально состоят из кристаллитов с четко выраженными гранями.

Как было сказано в разделе 3.2 после нанесения слои подвергаются нагреву до 820÷870 К. Эта операция (очувствление, сенсебилизация) обязательна и позволяет увеличить время жизни дырок за счет создания акцепторных состояний (ловушек захвата для электронов). Нагрев может осуществляться двумя методами: ФЧЭ могут помещаться в холодную муфельную печь либо в горячую. В последнем случае нагрев бывает кратковременным, чтобы не деформировать подложку, продолжительность нагрева обычно контролируется визуально по характерному изменению цвета слоя. Мы провели исследование поверхности слоев с помощью растровой микроскопии (РЭМ 300). Типичное изображение поверхности представлено на рисунке 5.3. В результате термообработки происходит сглаживание граней кристаллитов (рисунки 5.3 и 5.4).

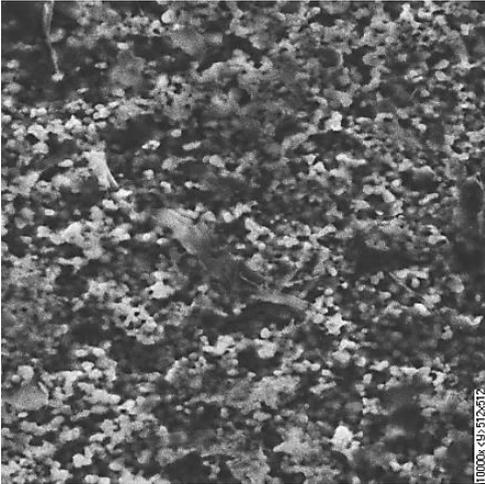
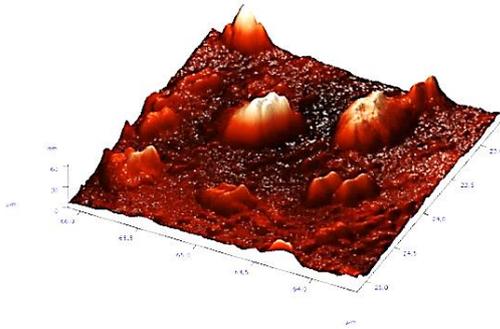


Рисунок 5.3 – Морфология поверхности элемента ФС 8АН №7. Увеличение 7000 [177, 191]

а



б

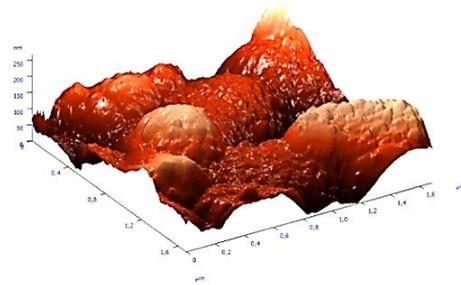


Рисунок 5.4 – Изображения поверхности ФЧЭ, полученного физическим методом (после термообработки) разных элементов приборов ФС-9АН [210, 212]

Крупные образования (размером до 500 нм, рисунок 5.4,а) содержат более мелкие кристаллиты (до 50 нм) (рисунок 5.4, б). Воспроизводимость (см. приложение 2) рельефа разных образцов, включая мелкие детали, демонстрирует типичность данной структуры.

На рисунке 5.5 показаны срезы ФЧЭ, полученных при отжиге с постепенным долгим нагревом (рисунок 5.5,а и 5.5,б) и кратковременном нагреве (рисунок 5.5,в) в течение 1 минуты. Толщина пленки составляет около 1.5 мкм. По толщине пленки обычно укладывается два ряда зерен.

Во всех случаях пленка состоит из зерен (кристаллитов) с размером порядка 0.7-0.3 мкм.

В кристаллитах образуются полости (пустоты) хорошо видные на рисунке 5.5 а и в, что отмечалось в работе [214]. ФЧЭ с сильно деформированной поверхностью оказываются бракованными: у них сигнал бывает равен шуму.

У физических ФЧЭ можно выделить 2 группы элементов: с гладкой, блестящей и матовой поверхностью. Первые обладают, как правило, более высоким электрическим сопротивлением ($R > 1$ МОм), и малым временем релаксации фотопроводимости: $\tau = (100-150)$ мкс, вторые имеют $R = 0,05-0,25$ МОм и τ до 400 мкс.

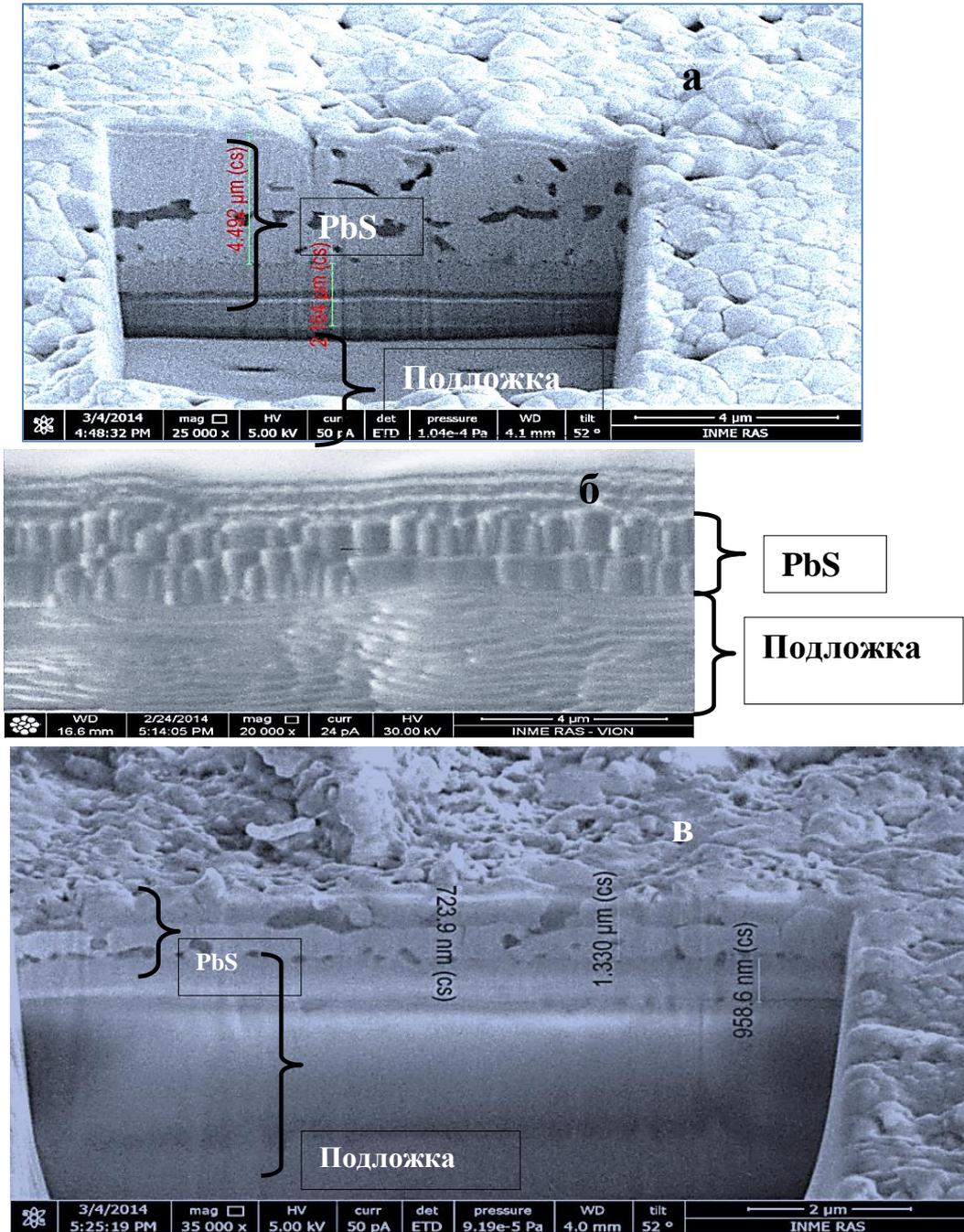


Рисунок 5.5 – Изображения сечения ФЧЭ, полученного физическим методом, при постепенном нагреве (а, б) и быстром нагреве (в) в муфельной печи [211]

У отобранных типичных 2 образцов из каждой группы исследовались морфология и состав: по одному образцу в МЭИ на растровом электронном микроскопе TescanVega и в ИИМЭ РАН на электронно-ионном микроскопе VIONFEI (Plasma-Fib) Nova 600 NanoLab с приставкой BRUKER. Использование этой приставки позволило определить интегральный состав пленки. Так состав пленок, представленных на рисунке 5.6, а (в атомарных процентах) Pb:O:S:C=11,79:52,37:11,13:24,72. Состав высокоомных образцов, представленных на рисунке 5.7 (также в атомарных процентах) Pb:O:S:C:Ca:Na=4,64:50,42:6,13:33,00:2,49:2,63.

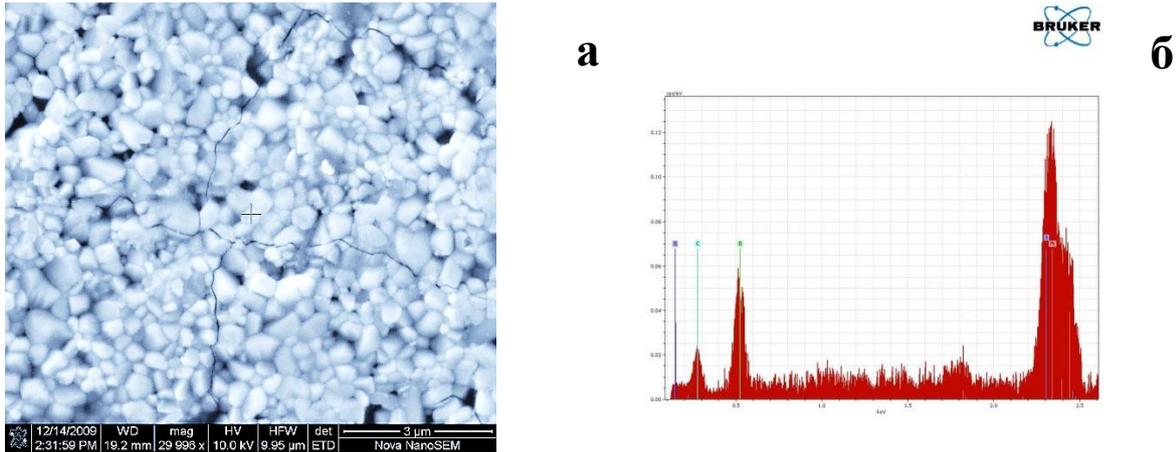


Рисунок 5.6 –Морфология и состав поверхности двух типичных низкоомных (60 Ом) физических ФЧС, исследованных в ИНМЭ РАН [197, 213]

Разницу в составе пленок можно отнести к режимам нагрева пленок: у высокоомных ФЧЭ возможна диффузия Na и Ca из подложки, но присутствие этих элементов должно было *понижить* сопротивление образцов. Значительная разница в углероде связана с поверхностными загрязнением (адсорбцией углерода на поверхности).

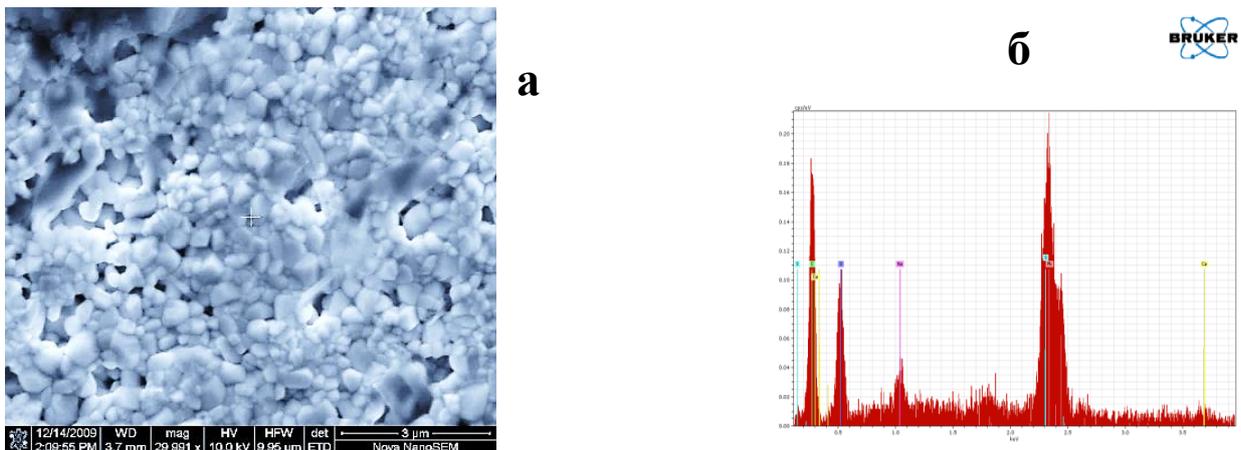


Рисунок 5.7 –Морфология (а) и состав поверхности (б) высокоомных (2,8 Мом) «физических» ФЧС, исследованных в ИНМЭ РАН [197, 213]

Вторая возможная причина разницы в сопротивлении связана с морфологией поверхности: у образцов, поверхность которых изображена на рисунке 5.6, хорошо видны трещины на поверхности. Наличие трещин представляется весьма важным, и эти образцы были дополнительно исследованы с помощью просвечивающего микроскопа (см. раздел 5.4).

В приложении 2 представлены изображения нескольких образцов ФЧЭ, полученных физическим методом, исследованных как в МЭИ, так и в ИНМЭ РАН. Вариантом физического является вакуумный метод изготовления ФЧЭ, нами были рассмотрены структуры слоев, полученных этим методом. Кубическая структура, характерная для PbS сохраняется и при

перенапылении. Так анализ трех типичных структур вакуумных ФЧЭ с помощью сканирующего электронного микроскопа HeliosNanoLab 600 (FEI, США) (структура двух ФЧЭ представлена на рисунках 5.8 и 5.9) показал, что ФЧЭ состоит из чередующихся и соприкасающихся друг с другом столбообразных кристаллитов, неплотно соединенных со стеклянной подложкой. Структура третьего образца представлена в приложении 3.

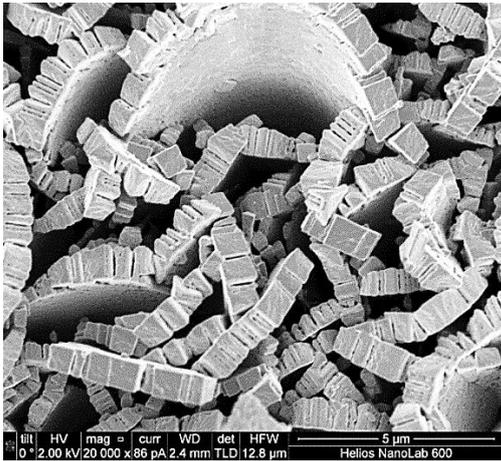


Рисунок 5.8 – Морфология поверхности фоторезистора ФС-7АНВ №130-2 [170]

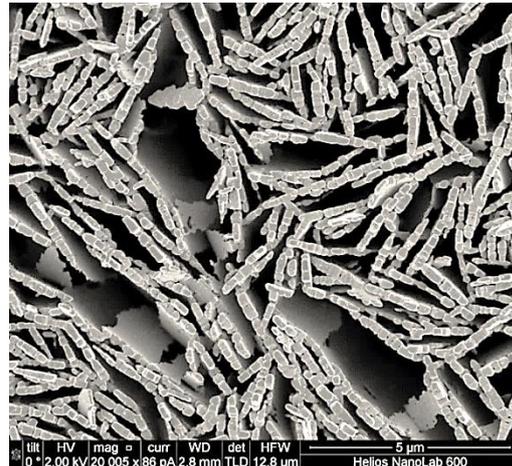
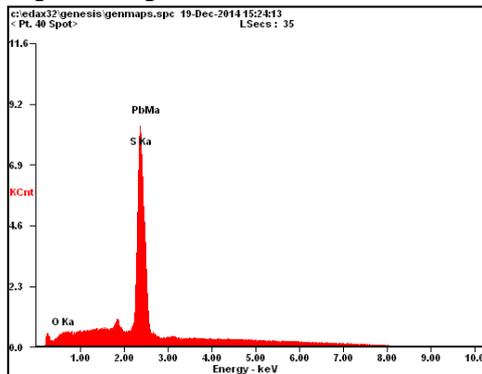
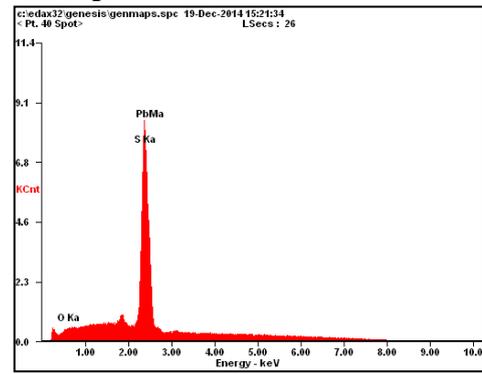


Рисунок 5.9 – Морфология поверхности фоторезистора ФС-7АНВ №№130-6



Element	Wt%	At%
OK	00.49	03.48
SK	13.84	49.30
PbM	85.67	47.22

Рисунок 5.10 – Химический состав вакуумного ФЧЭ



Element	Wt%	At%
OK	00.49	03.48
SK	13.84	49.30
PbM	85.67	47.22

Рисунок 5.11 – Химический состав вакуумного ФЧЭ

На рисунках 5.10 и 5.11 представлен химический состав ФЧЭ, морфология которых представлена на рисунках 5.8 и 5.9. Из сопоставления данных, представленных на рисунках 5.8-5.11 можно сделать вывод, что для компенсации примеси *n*-типа (получения чувствительных элементов) вовсе не обязательно доводить уровень содержания кислорода до 50%, как это имеет место в физических образцах с высокотемпературным отжигом.

5.2. Химические фоточувствительные элементы

Как отмечалось в разделе 4, спектральные характеристики химически осажденных ФЧЭ бывают трех типов: типичные (с максимальным заполнением области спектральной чувствительности), а также имеющие «завал» характеристики в коротковолновой и длинноволновой областях (рисунок 4.20). Для выяснения причин отличия спектральных характеристик приборов исследовалась морфология поверхности этих ФЧЭ с помощью сканирующей НаноЛаборатория ИНТЕГРА Прима и растрового электронного микроскопа РЭМ 300, описание которых дано в подразделе 2.4.

Исследовались ФЧЭ, полученные двумя методами (см. раздел 3.3): наиболее распространенным – (ФС04АН и 9Э47), с дополнительными окислителями (ФР202) и бескислородные (любезно предоставленные нам Мухамедьяровым Равилем Давлетовичем, ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор). Кроме того, проведено сравнение с образцами, полученными с использованием восстановителя – гидразин гидратного [81].

На рисунке 5.12, а-в представлено 3D изображение типичного ФЧЭ ФР 9Э47, имеющего спектральную характеристику, представленную на рисунке 4.20,б и имеющего максимальную чувствительность во всем спектральном диапазоне. При большом разрешении (рисунок 5.12, г) видно, что пленка состоит из кристаллитов размером ~150...200 нм. Структура этих пленок является типичной, что подтверждается исследованием других образцов данного типа с помощью растрового электронного микроскопа TescanVega и электронно-ионного микроскопа Helios NanoLab 600 (в ИНМЭ РАН), представленных в приложении 4.

ФЧЭ второй группы со сниженной на 10-15% чувствительностью и с небольшим завалом спектральной характеристики в коротковолновой области (рисунок 4.20, г) относится к структурам с включениями второй фазы, предположительно связанной с выделением цианмида свинца $PbCN_2$ и основного ацетата свинца $2PbO \cdot Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$. Фотографии этих ФЧЭ представлены на рисунке 5.13 и в приложении 4.

Элементы третьего типа (с максимумом спектральной характеристики в коротковолновой области, рисунок 4.20, в) обычно встречаются в структурах при добавлении в раствор сильных оксидантов (оксисульфатов натрия). Цель введения оксидантов – увеличение чувствительности ФЧЭ за счет увеличения времени жизни дырок, однако при ошибке оператора (излишнего количества оксиданта), либо при нарушении технологии элементы становятся переокисленными, что выражается в завале длинноволновой области спектральной характеристики (максимум их чувствительности сдвигается в область ниже 1,8 мкм), снижении чувствительности и возрастанию темнового сопротивления выше 2 МОм.

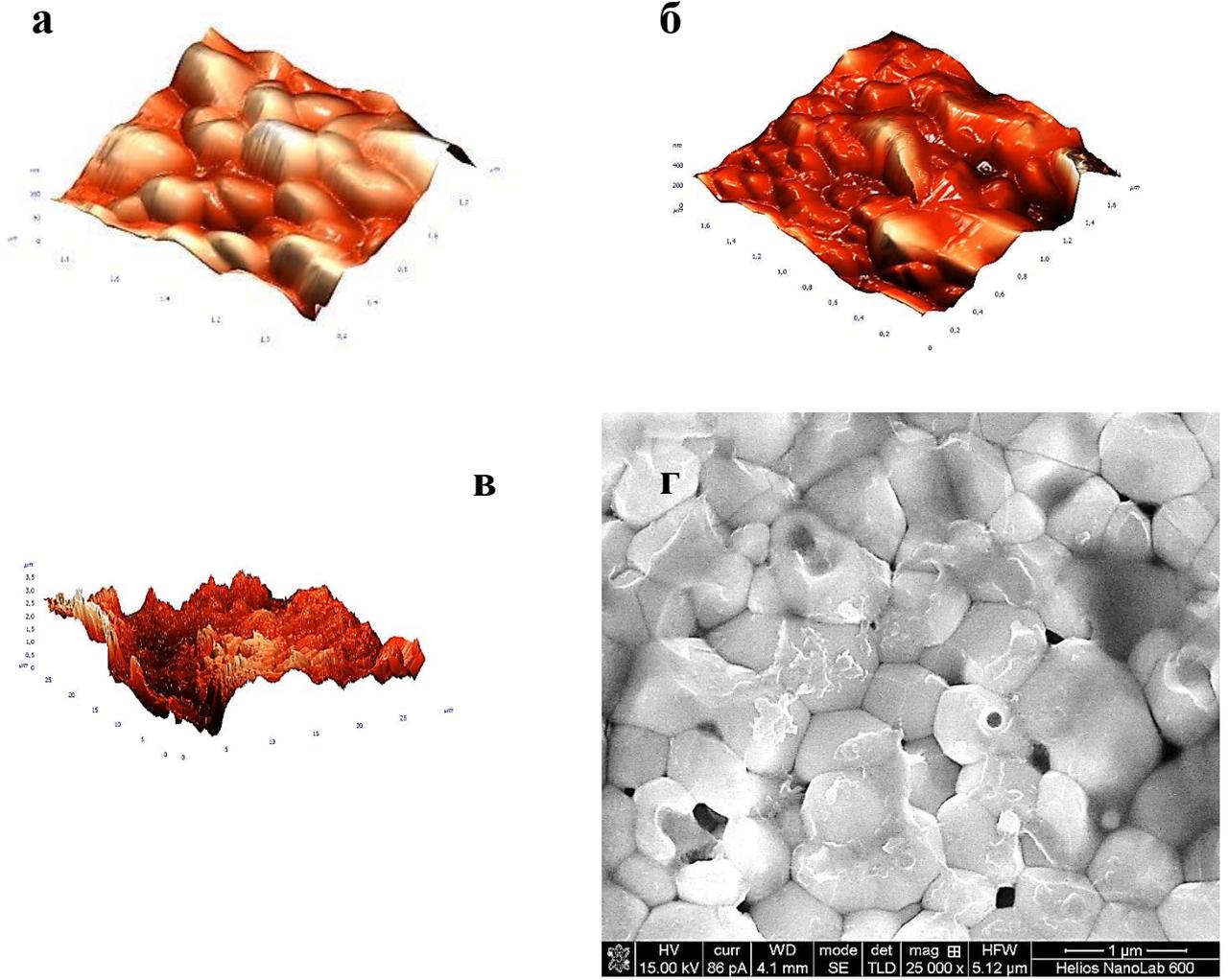


Рисунок 5.12 – Поверхность ФЧЭ, полученных химическим осаждением с максимальной чувствительностью [197, 210, 215]

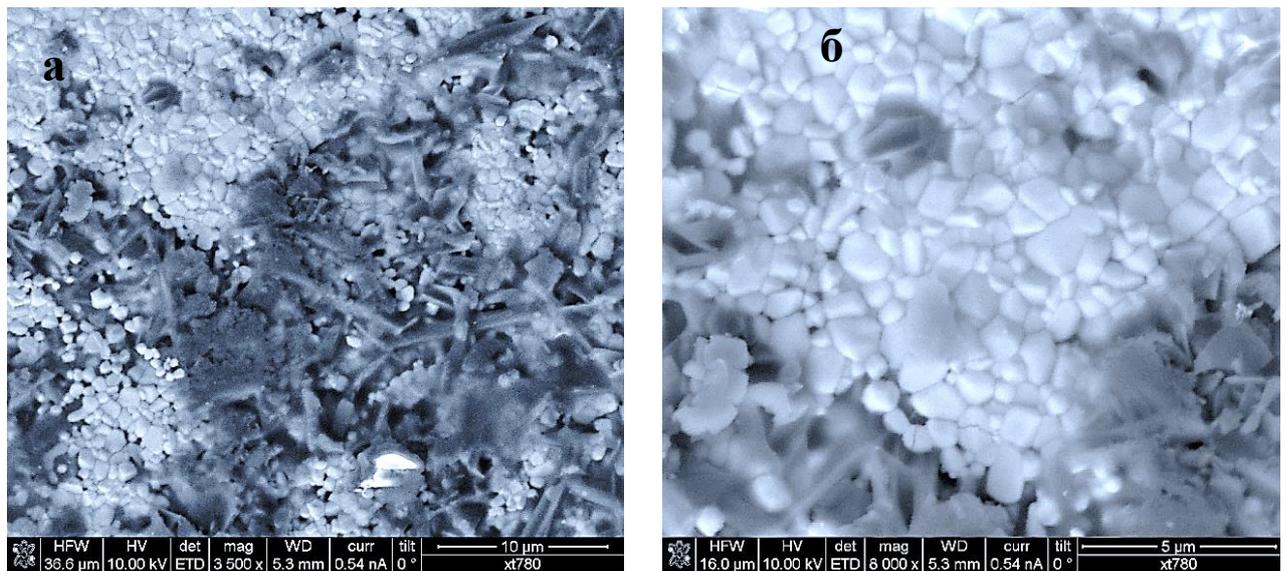


Рисунок 5.13 – Морфология химических ФЧЭ с включением второй фазы [215]

По критерию сопротивления такие ФЧЭ оказываются бракованными, морфология поверхности перекисленного ФЧЭ представлена на рисунке 5.14, а срез этого элемента – на рисунке 5.15.

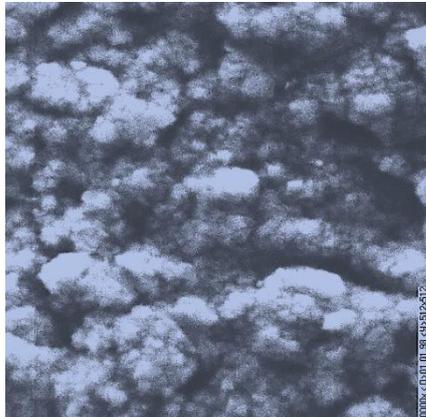


Рисунок 5.14 – Поверхность химических (с окислителем) фоторезисторов ФР202 [213]

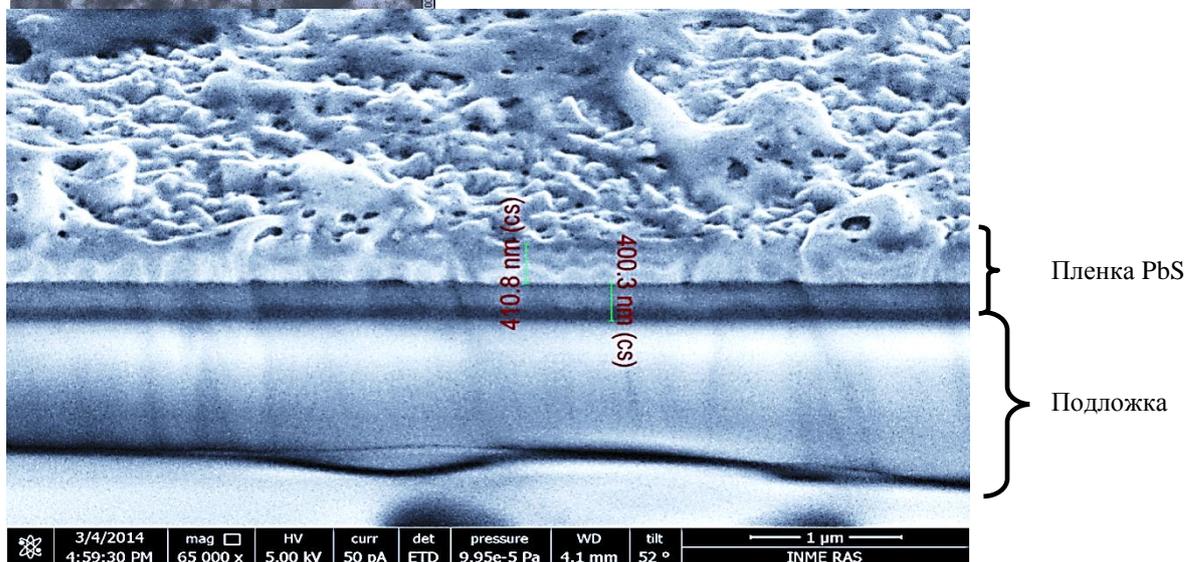


Рисунок 5.15– Изображение среза химического образца PbS (полученные с добавлением оксидантов) [211]

На следующем этапе мы исследовали структуры с минимальным временем релаксации фотопроводимости. Исследовались специально полученные образцы, в том числе полученные в ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор и любезно предоставленные нам г. Мухамадьяровым Р. Д. Поверхность этих элементов (рисунок 5.16 и в приложении 4) имеют структуру близкую к физическим ФЧЭ, изображенным на рисунках 5.1 и 5.2 до высокотемпературного отжига, т.е. воспроизводят кубическую структуру PbS. Эти ФЧЭ имеют спектральную характеристику с длинноволновой границей 3,1 мкм, однако спектральная плотность мощности шума (СПМШ) структур соответствует шуму типа $1/f^\alpha$ во всем диапазоне, т.е. без полочки ГРШ и подобна СПМШ физических ФЧЭ.

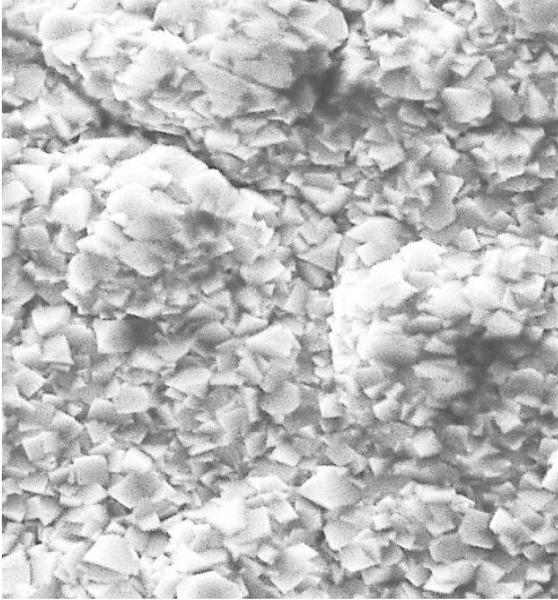


Рисунок 5.16 – Морфология поверхности образца, полученного химическим осаждением, снятая с помощью растрового микроскопа РЭМ 300 [177, 210, 213]

Поверхность образцов ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор представлена на рисунке 5.17 и 5.18.

Исследовались 2 партии слоев на ситале, структура подложки определяет процесс осаждения: на гладкой (рабочей) стороне образовывался тонкий слой, на обратной стороне подложке нарастал толстый слой, который является нерабочим.

Структура тонкого бескислородного слоя – кубическая, характерная для PbS. У более толстых слоев (рисунок 5.18) (обратная сторона пластины) кубическая форма кристаллитов пропадает, на кристаллитах появляются мелкие включения с размерами менее 50 нм, свойственных исследованным выше физическим образцам (рисунок 5.3, д и е).

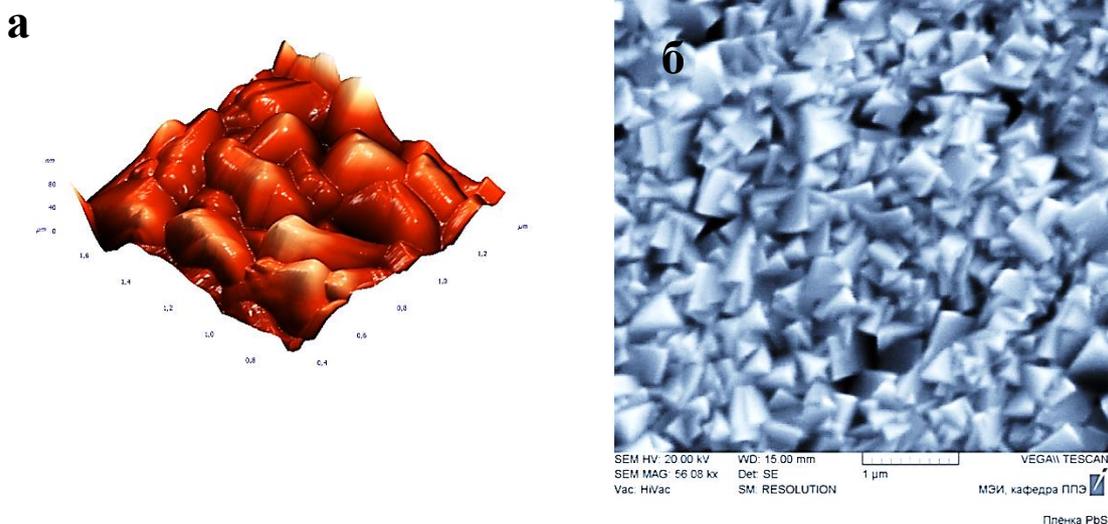
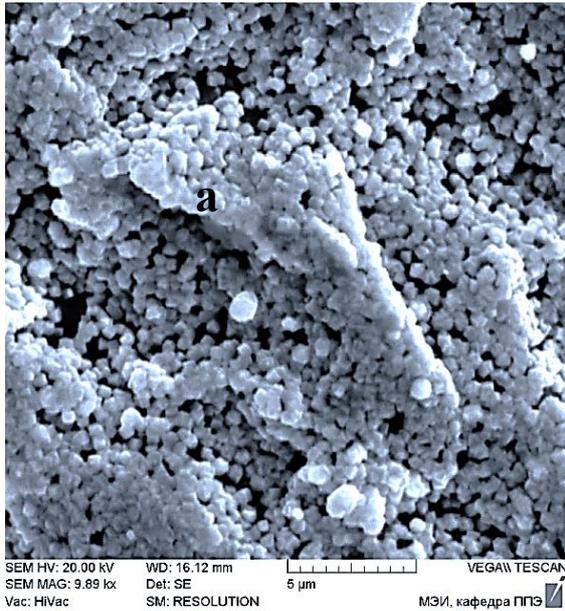


Рисунок 5.17 – Морфология «бескислородных» ФЧС (ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор)



Образец 6 обратная сторона

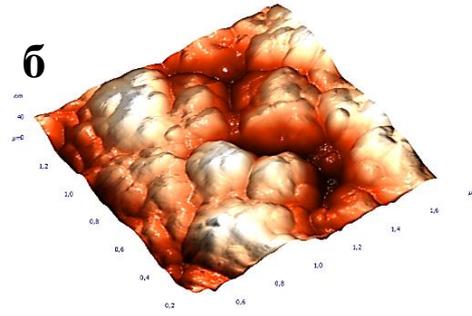


Рисунок 5.18 – Морфология поверхности бескислородных ФЧС, полученных химическим осаждением

По данным [81] использование гидразин гидратного – $N_2 H_4 \cdot H_2O$ приводит к образованию мелкодисперсной пленки PbS со средним размером кристаллитов 120 нм. Данные атомно-силовой микроскопии показывают, что пленка образуемая с гидразингидратом, имеет игольчатую структуру (рисунок 5.19).

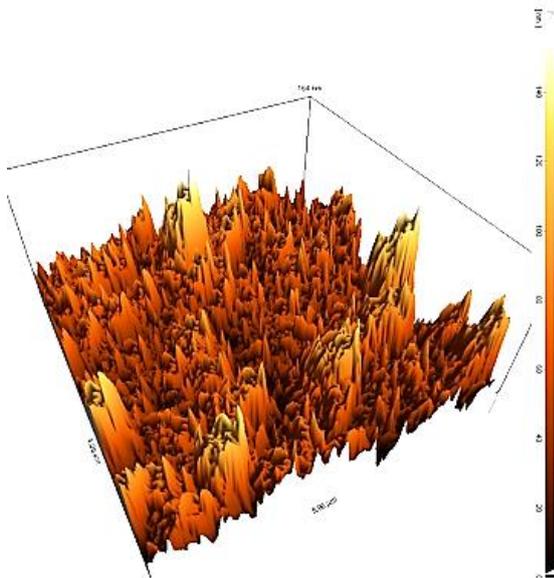


Рисунок 5.19 – Морфология тонких пленок с использованием гидразингидрата при осаждении[81]

Для высокочастотных ОЭС, работающих при частотах свыше 1-2 кГц, представляет интерес структуры с постоянным значением удельной обнаружительной способности в широком частотном диапазоне, т.е. имеющие область с преобладанием ГРШ. Исходя из того, что все мелкозернистые структуры обладали шумом типа $1/f^\alpha$ во всем диапазон,

бескислородные структуры отбрасываются как неперспективные. Стремление создать крупноблочные структуры могут привести только к эпитаксиальным структурам, близким по свойствам к монокристаллическим, но в этом случае мы приходим к отсутствию ловушек и малому времени жизни носителей. Опыт изготовителей ФР во всем мире показывает, что должен быть компромисс: кристаллиты (зерна) должны иметь размеры, позволяющие сбалансировать малое время жизни носителей внутри кристаллитов (за счет оже-рекомбинации) и большое время жизни дырок за счет захвата электронов на ловушки, образованные кислородом с целью получения времени релаксации фотопроводимости, пригодной для современных ОЭС.

5.3 Исследование фоточувствительных элементов с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

В данном подразделе рассмотрены результаты исследования отобранных на предыдущем этапе структур с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Особое внимание уделено изучению распределения кислорода по структуре как источника образования ловушек захвата электронов.

Необходимо отметить, что в теории фотопроводимости ФЧЭ Неустроева-Осипова введено дополнительное уточнение [61], согласно которому «межкристаллические окисные фазы ввиду их малой толщины (порядка нескольких десятков ангстрем) являются туннельно-прозрачными для дырок и не сказываются на их эффективной подвижности. Ширина запрещенной зоны соединений, образующих окисные фазы в фотоэлектрических поликристаллических пленках халькогенидов свинца, лежит в пределах 2-3 эВ [221, 222]. Следовательно, создаваемый окисными фазами потенциальный барьер для электронов составляет $\geq 1,5$ эВ и туннельно-прозрачные для дырок межкристаллические окисные фазы являются непроницаемыми для электронов [223]». Другими словами, теория опиралась на предположении, что толщина окисной фазы не должна превышать нескольких десятков ангстрем. В настоящее время проверку этой теории можно осуществить с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Описание микроскопа дано в подразделе 2.5.6.

Мы отобрали два образца, изготовленных физическим напылением (его морфология представлена на рисунке 5.6) и химическим осаждением, отнесенным к «типичным» образцам, т.е. имеющим морфологию, представленную на рисунке 5.12,г. Физический ФЧЭ относился к разряду «низкоомных», т.е. имеющих трещины на поверхности, полученные вероятно из-за быстрого нагрева пленки во время отжига.

На рисунке 5.20 представлены фотографии фрагмента поперечного среза ФЧЭ, полученных методом физического напыления (рисунок 5.20,а) и химическим осаждением (рисунок 5.20,б). Данные изображения получены в режиме Z-контраста, поэтому легкие элементы имеют более темный цвет. Сама поликристаллическая пленка расположена в средней части рисунка.

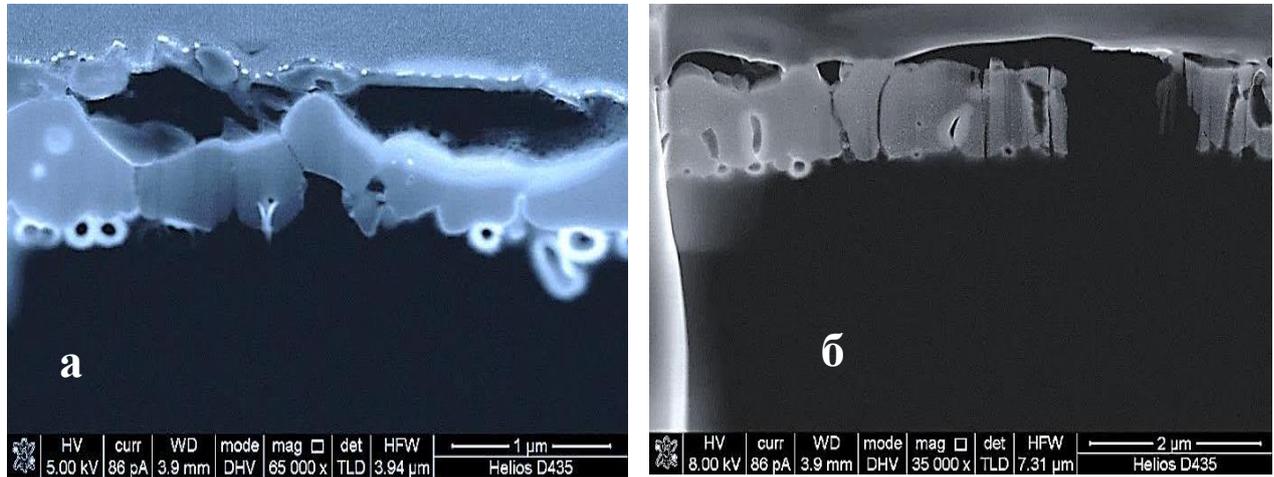


Рисунок 5.20 – Микрофотографии сечения физически напыленного ФЧЭ (а) и химически осажденного (б), полученного при помощи ПЭМВР [197]

На рисунке четко прослеживается слоистость структуры: кислородосодержащие слои расположены в верхней части структуры, кислород также находится на краях крупных кристаллитов, что согласуется с данными [201, 224, 225].

Фрагмент пленки с трещиной на поверхности мы исследовали с большим разрешением в режиме вторичных электронов (рисунок 5.21). На этих фотографиях светлые тона относятся к легким элементам (в первую очередь – это кислород, углерод), темный цвет показывает атомы с большими номерами (сера, свинец).

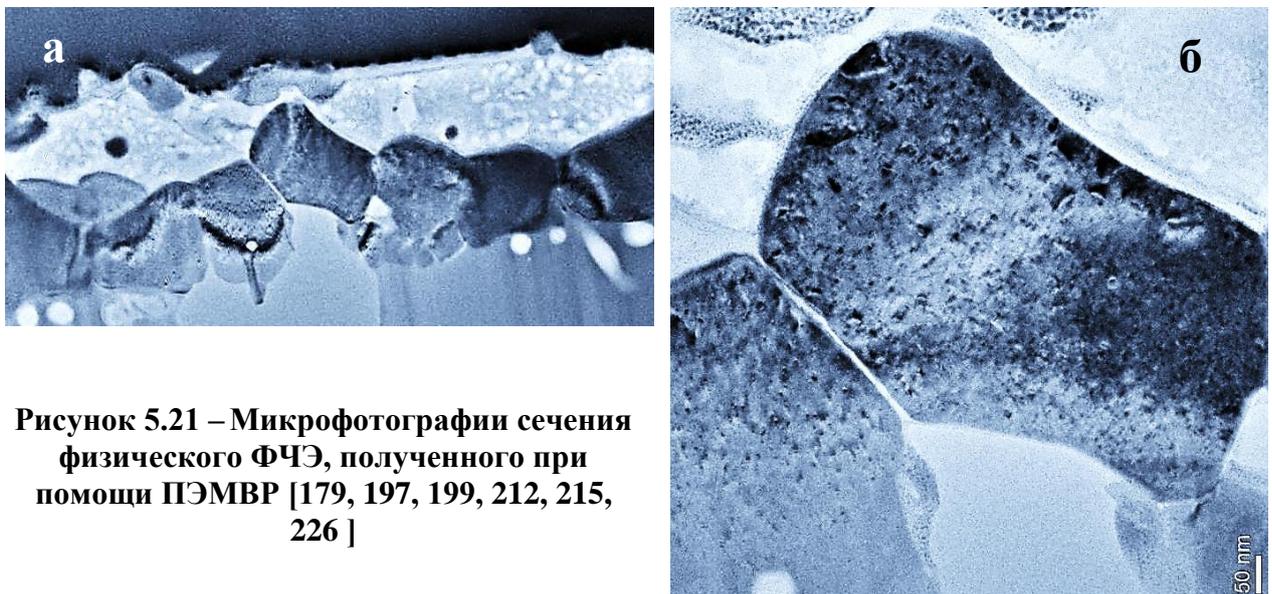


Рисунок 5.21 – Микрофотографии сечения физического ФЧЭ, полученного при помощи ПЭМВР [179, 197, 199, 212, 215, 226]

На рисунке 5.21,а можно увидеть двухрядную структуру, аналогичную представленной на рисунке 5.5,б, однако, в связи с тем, что здесь мы видим структуру «на просвет» нижний (неокисленный, а, следовательно, темный) ряд четко отличается от верхнего, окисленного (а значит более светлого).

На рисунке 5.21,а видно, что на поликристаллической пленке с размером зерен до 1 мкм расположен слой, состоящий из более легких элементов, который образуется при отжиге структуры и содержит кислород. Нижние слои содержат тяжелые элементы – серу и свинец. По тонким (до 10 нм) трещинам между кристаллитами эти кислородосодержащие соединения проникают вглубь пленки (рисунок 5.21,б). Сами кристаллиты имеют неупорядоченную, хаотичную структуру, такая структура вполне способна создать уровни захвата носителей подобно поверхности.

На рисунке 5.22 приведено изображение фрагмента поперечного среза химического ФЧЭ, полученное методом ПЭМВР с атомарным разрешением. ФЧЭ, полученные химическим методом, представляют из себя достаточно сложную систему: внутри крупных кристаллитов толщиной более 500 нм кристаллическая структура достаточно упорядочена (рисунок 5.22,б), на этом рисунке четко видна кристаллическая решетка атомов с различной ориентацией микрокристаллов, содержащих десятки атомов, по отношению друг к другу.

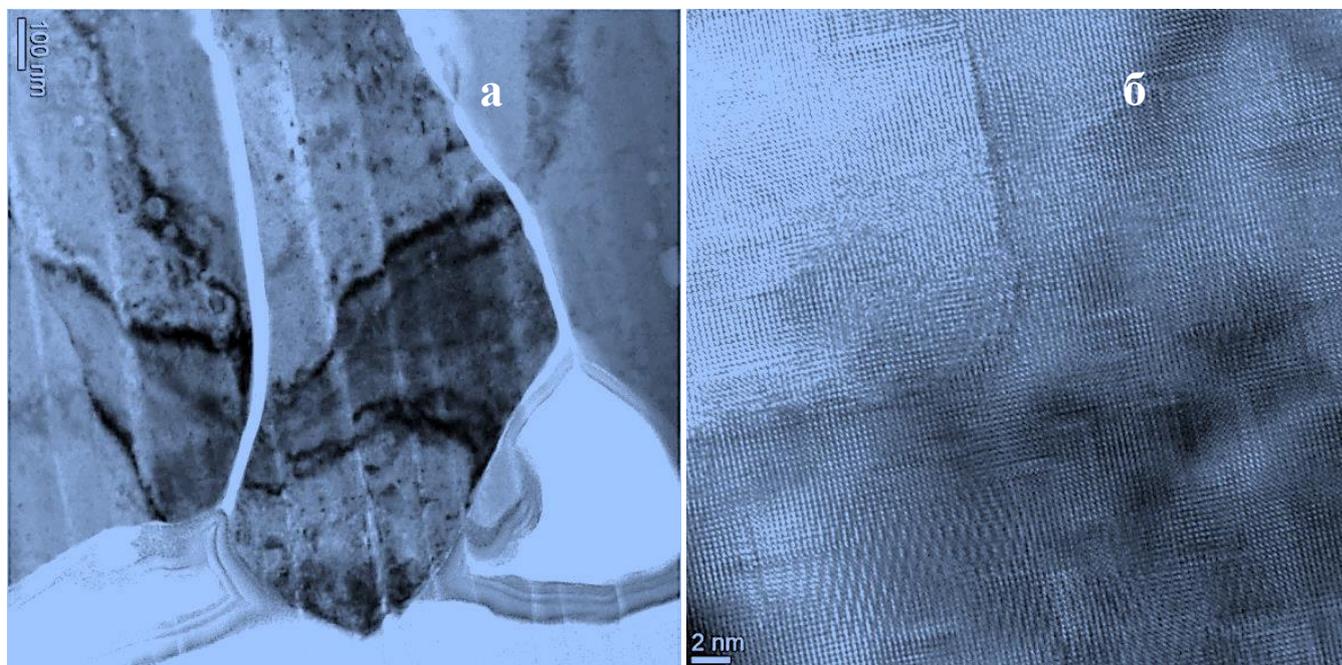


Рисунок 5.22 – Микрофотографии сечения химически осажденного фоточувствительного слоя, полученного при помощи ПЭМВР [179, 197, 199, 212, 215, 226]

Необходимо отметить, что на картинку оказывает большое влияние способ изготовления среза, однако приведенные фотографии можно считать типичными. С учетом погрешности

толщины исследуемой на просвет мембраны, трудно сделать заключение о составе объема зерен: возможно, что часть атомов серы заменена на кислород или другие элементы, содержащиеся в растворах. В этом случае такие кислородосодержащие примеси (назовем их, повторяя авторов работы [171] – КСП) являются образующими саму структуру ФЧЭ, они могут создавать акцепторные состояния по всему объему кристаллитов, как и дефекты структур при высокотемпературном отжиге физических ФЧЭ (либо создавать антипересекающие зоны как предложено в работе [180]).

Более легкие элементы (КСП) не только проникают по границам кристаллитов вглубь пленки, но и скапливаются в глубине на границе с подложкой (белые пятна на рисунке 5.22,а). Сами КСП толще, чем у ФЧС, полученные физическим напылением и явно составляют десятки, а не единица нанометров! Такие кислородосодержащими прослойки трудно назвать туннельно прозрачными, и они могут препятствовать прохождению носителей заряда. Вполне вероятно, что в зависимости от состава, используемого при осаждении пленок (концентрации окислителя и восстановителя) толщина прослоек, а, следовательно, и сопротивление ФЧС, варьируется. Кислородосодержащие прослойки имеют малую толщину только в определенных областях, что и объясняет малое значение подвижности носителей в поликристаллических пленках.

Исходя из данных, представленных в [171] в химических слоях на начальном этапе формирования пленки на подложке осаждаются зародыши (центры кристаллизации) на основе гидрокиси свинца – $Pb(OH)_2$. Можно предположить, что по мере роста пленки, эти зародыши укрупняются, на них оседает структура PbS , а кислородосодержащие примеси (КСП) оттесняются на края кристаллитов и частично замуровываясь у границы с подложкой.

5.4 Исследование состава ФЧЭ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и оже-электронной спектроскопии

Как было сказано в предыдущем подразделе, мы определили, что вокруг кристаллитов имеются прослойки и места накопления соединений с более легкими элементами, нежели PbS .

В этом подразделе мы постарались выяснить состав этих кислородосодержащих прослоек (КСП) и определить их влияние на параметры и характеристики ФЧЭ.

С помощью системы исследования поверхности LHS-10 (фирмы «Leybold-Heraeus», Германия), характеристики которой представлены в разделе 2, исследовался химический состав ФЧС с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) (получался обзорный спектр), затем выбирался оптимальный диапазон для исследований с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС). ОЭС позволяет идентифицировать химический сдвиг максимума элемента, обусловленный химическим соединением. Результаты анализа

сопоставлялись с данными полученными ранее на близких структурах (в первую очередь с [70]).

Использование ОЭС определялось несколькими факторами: глубина сбора информации была достаточно незначительна – $1,5 \div 3,0$ нм, т.е. мы могли проследить профиль распределения элементов; данный метод хорошо сочетался с ионным травлением поверхности. Травление осуществлялось при помощи ионов Ar^+ с энергией 3 кэВ, плотность тока пучка ионов 20 мкА/мм^2 . С такими параметрами скорость травления составляла порядка 1 нанометр в минуту.

Анализировались оже-пики PbVV с энергией 90 эВ, сера SLMM – 148 эВ, углерод СКЛЛ – 275 эВ и кислород O KLL – 514 эВ.

В качестве образцов мы выбрали структуры измеренных приборов (1 физический и 2 химических), параметры и характеристики которых были исследованы ранее.

Структура представленного физического ФЧЭ показана на рисунке 5.5,б. Этот образец подвергался постепенному нагреву, и кристаллиты успели покрыться окислами по всей глубине пленки за счет высокого коэффициента диффузии кислорода. Распределение элементов по глубине образца представлено на рисунке 5.23.

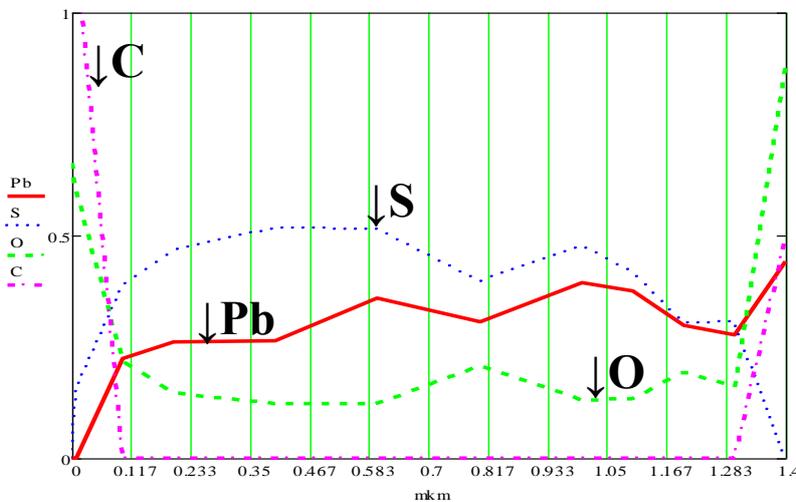
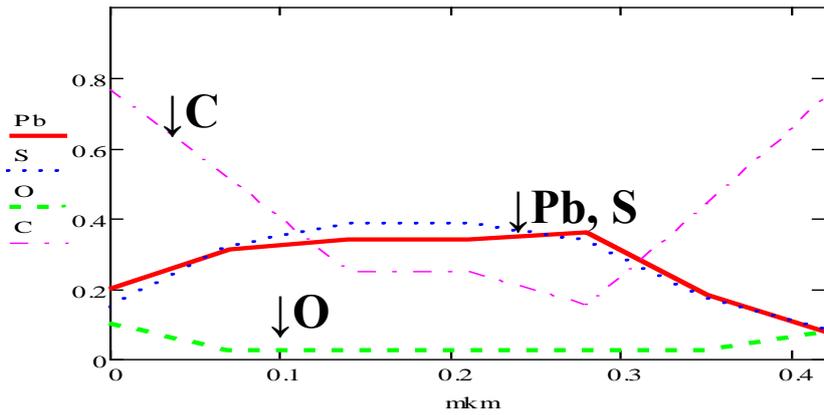
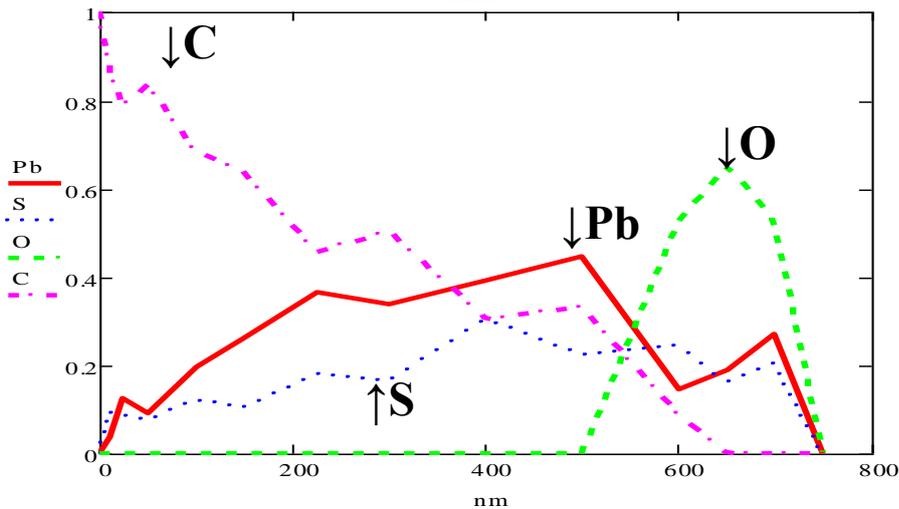


Рисунок 5.23 – Изменение элементного состава в «физическом» образце по глубине [211, 226]

Первый образец, осажденный из раствора, (рисунок 5.24) относится к группе, морфология которых представлена на рисунке 5.12,г, т.е. это – типичный ФЧЭ, обладающий высокой чувствительностью, как будет показано в дальнейшем, спектральной плотностью мощности шума с преобладанием генерационно-рекомбинационных шумов, но с достаточно высоким временем релаксации (около 500 мкс). Второй образец (рисунок 5.25) был скорее атипичным, т.е. бракованным (у этого элемента напряжение сигнала было равно напряжению шума). Морфология этого ФЧЭ представлена на рисунке 5.13.



**Рисунок 5.24 –
Изменение
элементного состава в
типичном
«химическом» образце
[211]**



**Рисунок 5.25 –
Изменение
элементного
состава в
бракованном
«химическом»
образце [211, 226]**

Отметим основные особенности распределения элементов по глубине. У физического и первого химического образца в приповерхностном слое (до 0,1 мкм) содержится большое количество углерода. Вероятно, это связано с физической адсорбцией этих газов на поверхности (у физических ФЧЭ вероятно поступление углерода вглубь пленки во время высокотемпературного нагрева). На границе с подложкой мы видим второй максимум углерода. Природа этого углерода может быть различной: от адсорбции на подложке до выпадения химического соединения на начальном этапе зарождения микрокристаллитов в процессе осаждения по реакциям, представленным в подразделе 1.3.1.

Распределение серы по глубине физического ФЧЭ можно объяснить частичным удалением ее с поверхности за счет летучести. У типичных «химических» ФЧС распределение Pb и S примерно одинаково по толщине слоя.

В физическом ФЧЭ распределение кислорода строго соответствует двухрядной структуре пленки, представленной на рисунке 5.5,б.

Следует отметить, что в химических ФЧЭ кислорода существенно меньше, чем в физических, однако у типичных структур концентрация кислорода составляет несколько процентов. Распределение кислорода у бракованного ФЧС локализовано на расстоянии до 200

нм от подложки, т.е. формируется на ранней стадии осаждения слоя PbS, возможно, за счет соединения $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Характерные особенности бракованного химического ФЧЭ: кислород у этого элемента обнаружен лишь на границе с подложкой, возможно, такое распределение соответствует белым пятнам на рисунке 5.21,а. В остальной части кислород практически нельзя было идентифицировать на фоне шума (существенно менее 1%).

Наш коллега, Мохамед Х.С.Х. [179] высказал предположение, что распределение углерода, представленное на рисунке 5.25 соответствует работам [44, 227]: по мере роста пленок при химическом осаждении реакционная смесь обедняется ионами серы, при этом увеличивается вероятность протекания реакций с образованием мелкокристаллических осадков цианамид свинца PbCN_2 и основного ацетата свинца $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выпадение этой второй фазы по мере роста пленки приводит к появлению на поверхности ФЧЭ соединений, показанных на рисунке 5.13, и падению чувствительности.

5.5. Обсуждение результатов

Наши исследования должны были ответить на ряд вопросов: какова роль кислородосодержащих прослоек, каков необходимый уровень кислорода в ФЧЭ, каковы пути регулирования уровня кислорода в ФЧЭ?

В настоящее время можно утверждать, что «бескислородное», т.е. с содержанием кислорода менее половины процента, осаждение (напыление) приводит к формированию кристаллитов PbS кубической формы (рисунки 5.1; 5.2; 5.8; 5.9; 5.16 и 5.17). Такие ФЧЭ обычно обладают малым временем релаксации.

При формировании пленок с активатором гидразин гидратным можно получить мелкозернистую игольчатую структуру, у столь мелких кристаллитов поверхность играет большую роль: на ней формируются образования, создающие уровни прилипания для свободных электронов и замедляющие процесс рекомбинации их с дырками.

Для увеличения времени жизни дырок необходимо локализовать электроны на глубокие уровни. С этой целью в физически осажденных слоях проводят высокотемпературный (до 800 К) отжиг, а в состав растворов при химическом осаждении вводят различные окислители. Микрочастицы теряют свою кубическую форму, увеличиваются (рисунки 5.4-5.7, 5.12-5.15 и 5.18), при этом в случае химического осаждения в зависимости от состава раствора и технологии осаждения может изменяться толщина прослоек.

Слоистая структура физических слоев и плотный слой ланаркита ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) на его поверхности препятствует перенасыщению самой пленки избыточным кислородом.

Отметим, что вполне вероятно, что под термином «кислородосодержащие молекулы» следует понимать радикалы O_2^- или OH^- .

Исходя из предположения, что зерна в структуре пленки представляют собой полупроводник *n*-типа, а на этих зернах адсорбируются кислородосодержащие молекулы – «связанный» (химически адсорбированный) кислород, создающий поверхностные состояния, которые определяют дырочную проводимость всей пленки, и «обратимый» (физически адсорбированный) кислород, встает вопрос об оптимальном размере кристаллитов. Если относительно общей толщины пленки ФР вопросов не возникает – она должна обеспечить полное поглощение излучения на рабочей длине волны, т.е. ее толщина должна быть порядка $1/\alpha(\lambda)$, где коэффициент оптического поглощения $\alpha \approx 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ (при этом возможно использование четырехслойных пленок, согласно [20]), то размер самих кристаллитов вовсе неочевиден. Крупные кубические кристаллиты, у которых линейные размеры одинаковы (~ 0.5 мкм) автоматически обеспечивают поглощение внутри зерен, но возможны структуры вытянутые по вертикали (рисунок 5.19). При большом размере кристаллитов велика вероятность обнаружения внутри кристаллитов материала *n*-типа проводимости. На спектральных характеристиках ФР это можно обнаружить по длинноволновой границе чувствительности.

В зависимости от размера кристаллитов (переходу к наноразмерным порошкам), ширина запрещенной зоны растёт, согласно выражению (1.1). При этом красная граница фотоэффекта сдвигается в коротковолновую область.

При нарушении целостности поверхности физических ФЧЭ (пленки ланаркита – $PbO \cdot PbSO_4$) кислород проникает значительно глубже в пленку. Если это происходит во время нагрева (при 870 К), на поверхности кристаллитов образуются соединения $PbSO_4$ и $PbO \cdot PbSO_4$ (химически связанные КСП), если при комнатной температуре (во время хранения), кислород может физически адсорбироваться на поверхности кристаллитов, образуя акцепторные уровни захвата (прилипания). Проверке этой теории посвящен следующий раздел данной работы.

Выводы по главе

1. Показано, что для компенсации примесей, нарушающих стехиометрию структур, достаточно небольшого количества кислорода (после вскрытия вакуумных приборов, приведшего к резкому обогащению слоев кислородом из атмосферы, фиксируется только 3,5 атомарных процента согласно рисункам 5.10 и 5.11).

2. Предельно высокое (более 50%) содержание кислорода у физических ФЧЭ сочетается с предельной же неравномерностью его распределения по глубине: наряду с равномерным окислением (рисунок 5.23) имеются элементы, проокисленные только до середины (рисунок 5.21), при этом в нижней части остается соединение, близкое к PbS , что и приводит к получению типичной спектральной характеристики приборов, представленной на рисунке 4.20,а).

3. Необходимо отметить, что начиная с работы [202], считается, что на поверхности ФЧЭ (светлая область рисунок 5.21,а) находится пленка ланаркита $PbO \cdot PbSO_4$ которая препятствует прохождению «несвязанного» кислорода вглубь пленки.

4. У химически осажденных ФЧЭ возможно как равномерное распределение кислорода (у «типичных» ФЧЭ – рисунок 5.24), так и скопление кислорода у подложки (рисунки 5.22,а и 5.25). Можно предположить, что разница в распределении кислорода закладывается уже на стадии зарождения самой пленки: стадии осаждения PbS предшествует осаждение соединения $Pb(OH)_2$, образующее регулярность структуры, расстояние между будущими кристаллитами, а, следовательно, и размеры самих кристаллитов. Температура проведения процесса, состав раствора и, возможно, другие факторы, влияют на скорость роста кристаллитов, что может привести к «замуровыванию» кислородосодержащих слоев на границе раздела ФЧЭ-подложка.

5. Наряду с химически связанным кислородом (КСП) возможно наличие физически адсорбированного кислорода (кислородосодержащих летучих соединений – КСЛС), однако концентрацию этих соединений нельзя определить прямыми исследованиями.

6. УПРАВЛЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ФОТОРЕЗИСТОРОВ

Во второй половине XX века в СССР были несомненные успехи в понимании физики фоточувствительных поликристаллических пленок, использованных при разработке ФП для ряда ОЭС. Тогда же произошло смещение внимания в сторону явлений на поверхности пленки, особо выделялась роль кислорода в соединениях PbO , $PbSO_3$ или $PbSO_4$ или $PbO \cdot PbSO_4$ (ланаркита), включаемых в структуру ФР. Основной целью НИР отраслевых организаций было определение путей создания ФР с наивысшими значениями $D_{\lambda_{max}}^*$, приближении реальных параметров ФР к теоретическому пределу – режиму ограничения фоном, однако за последние 50 лет уровень $D_{\lambda_{max}}^*$ промышленных неохлаждаемых ФР на основе PbS практически не изменился, что объясняется объективными причинами. Прежде всего, структура ФЧЭ – поликристаллическая, постоянно взаимодействует с окружающей средой. В отличие от монокристаллических кремния и германия, в этой области не было разработано теоретической расчетной базы, а результаты статистически обширных, но не всегда корректно оформленных работ, заканчивались своеобразными рекомендациями о недопустимости нагрева ФР свыше $70^\circ C$, нестабильности ФЧЭ при его нахождении в высоком вакууме, опасности попадания на незащищенные ФЧЭ паров воды и даже дыхания человека. Эти представления не только усложняли технологический процесс, но и конструкцию корпусов ФР. Технологический цикл некоторых типов ФЧЭ долог – до двух лет, а время гарантированного хранения приборов превышало 5 лет. В условиях необходимости сохранения параметров приборов данного класса при многолетнем хранении, часто случайные изменения R_T , D и S представлялись как катастрофические. Для отбраковки потенциально ненадежных приборов ставились дополнительные НИОКР.

XXI век предъявляет дополнительные требования к приборам с точки зрения их частотных характеристик. Встает вопрос о возможности использования халькогенидов свинца в ОЭС с повышенной рабочей частотой – несколько килогерц.

В данной работе рассматривается направленное воздействие на уже сформированные фоточувствительные структуры, т.е. возможность «подгонять» параметры формируемых ФЧЭ под требования заказчиков, т.е. под параметры конкретной ОЭС.

Основой нашей работы служили работы Б.Т. Коломийца [39-41, 128] и С.М. Рывкина [73, 129], в которых была особо выделена роль кислорода, который находится в слабосвязанной с основным материалом форме кислородосодержащих соединений. Эти соединения могут влиять на параметры приборов (как это имеет место в тонкопленочных структурах, используемых в

газовых сенсорах). В данном разделе представлены результаты целенаправленного изучения изменения параметров ФЧЭ за счет влияния внешней среды. Для этого использовались два основных метода: термообработка в постоянной газовой среде и обработка в различных газовых средах.

6.1 Влияния повышенной температуры на параметры ФЧЭ

Уже сформированные ФЧЭ обычно длительное время хранятся в термошкафе, т.е. в герметичном объеме осушенного воздуха при температуре от 30 до 50 °С. При сборке ФР – помещении ФЧЭ в герметичный корпус, а также при припайке (приварке) к нему проволочных выводов сам ФЧЭ подвергается локальному нагреву.

Влияние нагрева в различных атмосферах на параметры и характеристики фоторезисторов изучалось в ряде работ [183, 228-233], однако конкретных результатов «было-стало» в рассмотренной литературе не зафиксировано.

6.1.1 Температурная зависимость темнового сопротивления ФЧЭ

На установке, описанной в подразделе 2.2 и в работе [165], исследовались изменения сопротивления ФЧЭ при нагреве и охлаждении. Исследовались «типичные» ФЧЭ, то есть были отобраны ФЧЭ, изготовленные химическим осаждением, и физическим напылением с темновым сопротивлением до 200 кОм и свыше 200 кОм.

Температурные зависимости сопротивления ФЧС на основе PbS исследовались при нагреве от комнатной температуры до 100 и до 500 °С (рисунок 6.1). Важно отметить, что у химически осажденных и высокоомных физических ФЧЭ характер изменения сопротивления одинаков: при нагреве сопротивление монотонно падало, при охлаждении росло (рисунок 6.1 а, б, д и е). По линейным участкам кривых была определена энергия активации по формуле:

$$E_{акт} = k \cdot \ln(\sigma_1/\sigma_2) \cdot (1/T_2 - 1/T_1)^{-1}, \quad (6.1)$$

где k – постоянная Больцмана, σ – удельная электропроводность, $\sigma_1/\sigma_2 = R_2/R_1$, T – температура в кельвинах. При этом рассчитанное значение энергии активации $E_{акт} = 0,1 \dots 0,16$ эВ соответствует литературным источникам.

У низкоомных «физических» слоев в температурных зависимостях наблюдается воспроизводимый минимум при температуре 60...70 °С (рисунок 6.1, в и г), после этого сопротивление начинает расти с наклоном $E_{акт} = 0,1 \dots 0,4$ эВ.

Наблюдаемое при нагреве ФЧЭ до 373 К падение сопротивления (рисунок 6.1) вполне естественно и объясняется переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости и созданием дополнительных носителей тока, а вот повышение сопротивления, да еще у

определенной группы ФЧЭ (рисунок 6.1, в и г) – явление весьма важное. Его обычно связывают с испарением адсорбированных паров воды, но в этом случае аналогичные изменения должны были быть на остальных элементах.

Это возрастание сопротивления могло быть связано с уменьшением либо подвижности носителей, либо их концентрации. Как уже было сказано, подвижность носителей в поликристаллической структуре очень мала – порядка $1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Если бы рост сопротивления был связан с уменьшением подвижности, это бы проявилось на всех образцах.

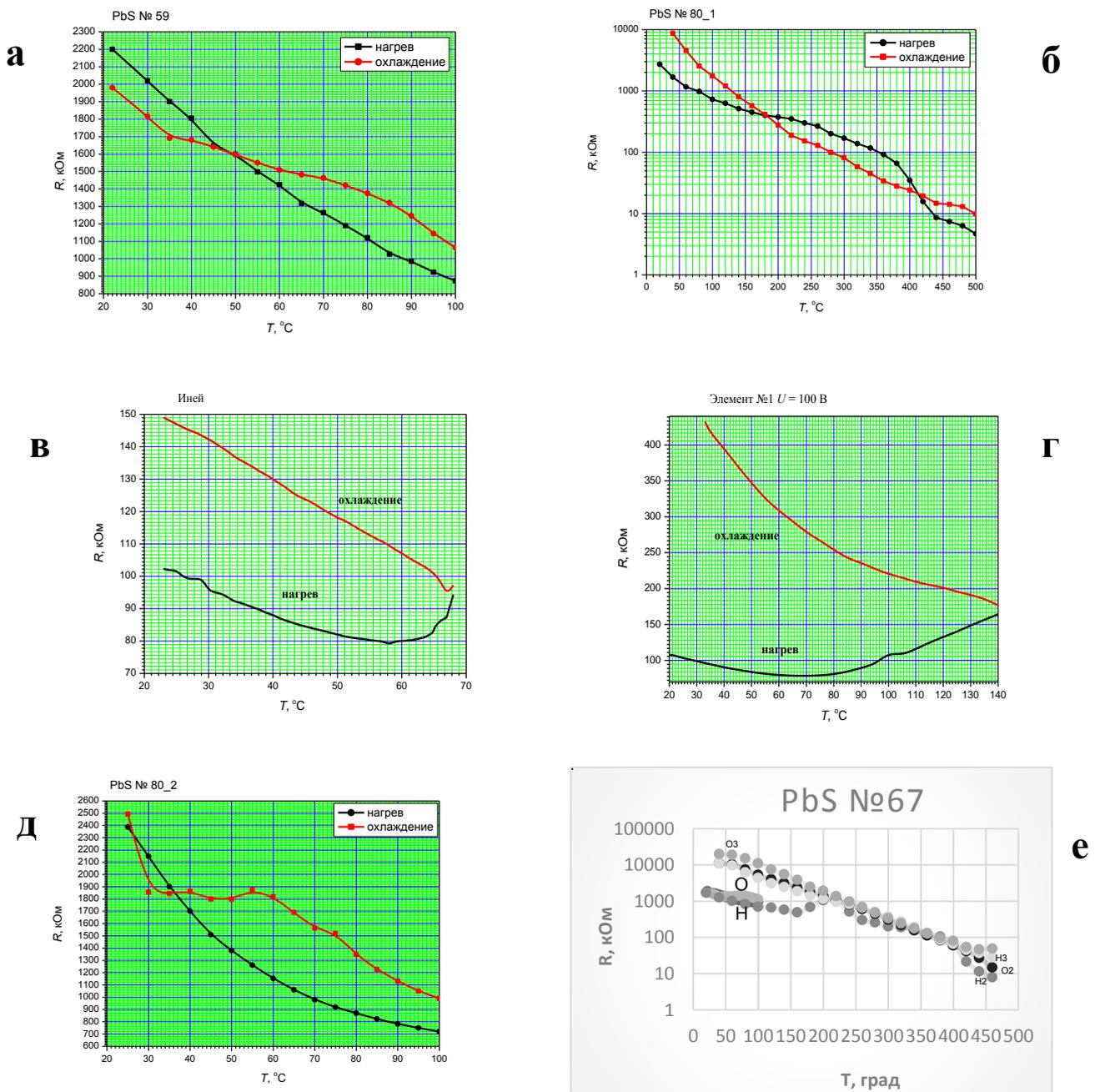


Рисунок 6.1 – Температурные зависимости темновых сопротивлений ФЧЭ:
а, б – химические слои; в, г – физические низкоомные слои; д, е – физические высокоомные слои [165]

Однако возрастание сопротивления было зафиксировано только у физических низкоомных образцов с трещинами на поверхности. Можно предположить, что имеет место процесс, используемый в газовых сенсорах на основе тонких полупроводниковых пленок: при нагреве адсорбированный пленками кислород десорбируется, освобождая захваченные электроны (физически адсорбированный кислород играет роль мелких ловушек для электронов). Важно подчеркнуть, что высокоомные ФЧЭ вообще выдержали, нагрев до 500 °С, сохранив свои параметры при дальнейших измерениях.

Исследование морфологии фоточувствительных элементов с аномальным поведением сопротивления показало наличие на поверхности тонких трещин (рисунок 5.6) в ланарките. Эти трещины дают возможность обмена кислородосодержащими летучими соединениями (КСЛС), адсорбированными на поверхности кристаллитов (гранул) пленки и окружающей средой при нагреве.

6.1.2 Исследование влияния повышенной температуры на основные параметры фоторезисторов



Рисунок 6.2 – «Куклы» с ФЧЭ

Были отобраны две партии ФЧЭ ФС-9АН и ФС-2АН с изначально низкими значениями R_T^* , эти ФЧЭ подвергались нагреву в вакууме при давлении менее 10^{-5} мм рт. ст. и температуре 400 К. В таблицах П6.1 и П6.2 приложения 1 представлены типичные значения параметров физических ФЧЭ: 1 измерение проводилось на кукле с входным окном из Al_2O_3 (рисунок 6.2), затем куклы с ФЧЭ откачивались ($p=10^{-4}$ мм рт. ст.), нагревались в течение 2 часов, а после охлаждения до комнатной температуры кукла с элементом отпаивалась от откачного поста с сохранением в ней вакуума, и проводилось второе измерение («после термообработки»), затем измерение

проводилось через 1 месяц. Как видно из таблиц, после дополнительного нагрева $\bar{\tau}$ уменьшалось примерно в три раза: для ФС 9АН $\bar{\tau}$ до нагрева составляла 337 мкс, после нагрева – 114 мкс, для ФС 2АН от 244 мкс до 82 мкс, а через месяц хранения составляло 192 мкс для ФС 9АН и 80 мкс для ФС 2АН. Среднее значение \bar{R}_T^* у ФР после нагрева увеличилось, часто пропорционально снижению τ .

Среднее значение приведенной чувствительности у ФР после термовоздействия у первой группы возросло примерно в 2 раза, у второй – менее, чем на 10%. После стабилизации $\overline{S^*}$ осталось равной исходной в пределах точности измерений.

Среднее значение удельной обнаружительной способности ($\overline{D^*}$) у ФР первой группы упала от $1,7 \cdot 10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см Гц}^{1/2}$ до $1 \cdot 10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см Гц}^{1/2}$, в то время как у элементов второй группы она осталась неизменной. После месяца выдержки $\overline{D^*}$ стала близкой к изначальной.

Таким образом, показана возможность уменьшения постоянной времени при сохранении основных параметров ФР. Через некоторое время (месяцы *выдержки*) в материале устанавливается равновесное состояние, и такие ФЧЭ можно использовать для монтажа фоторезисторов при условии сохранения неизменной газовой среды вокруг ФЧЭ.

Можно предположить, что у этих ФЧЭ при нагреве произошло частичное удаление с поверхности кристаллитов молекул КСЛС, благодаря чему электроны, освобожденные из ловушек, прорекомбинировали с дырками, что привело к возрастанию сопротивления и падению времени релаксации. После выдержки система пришла к новому равновесному состоянию за счет адсорбции КСЛС из окружающей атмосферы.

6.1.3 Исследование влияния повышенной температуры на СПМШ фоторезисторов

С точки зрения изменения времени жизни носителей, интересную информацию дают СПМШ приборов, снятые во время нагрева до $150 \text{ }^\circ\text{C}$, т.е. в диапазоне, соответствующем рисунку 6.1. Для этого я воспользовался данными, опубликованными в работе [234], дополнив их собственными исследованиями. На рисунках 6.3-6.6 представлены СПМШ приборов до нагрева (а) и во время нагрева (б). Температура нагрева указана над графиками и составляла $60 \div 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Также на графиках указаны значения темнового (R_T) и нагрузочного (R_H) сопротивлений, значения напряжения смещения на цепочке, состоящей из R_T и R_H .

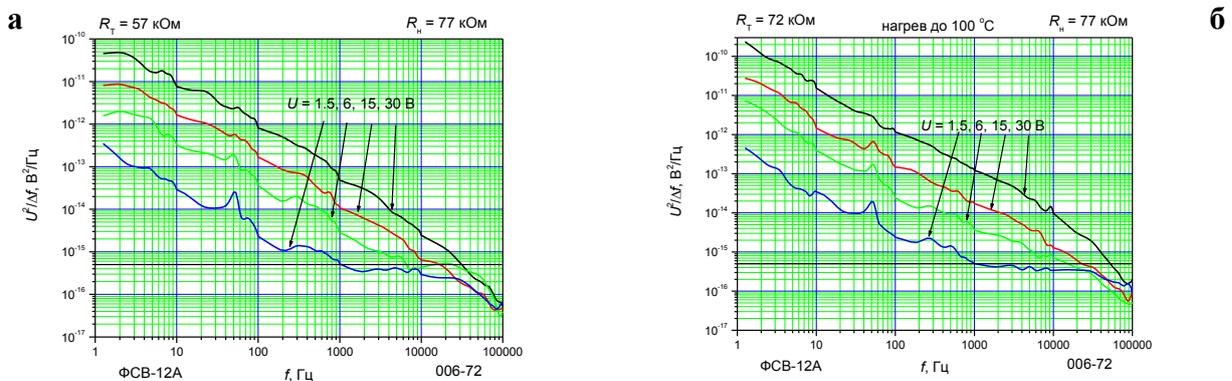


Рисунок 6.3 – Сравнение СПМШ прибора ФСВ-12А до нагрева (а) и при нагреве (б) [234]

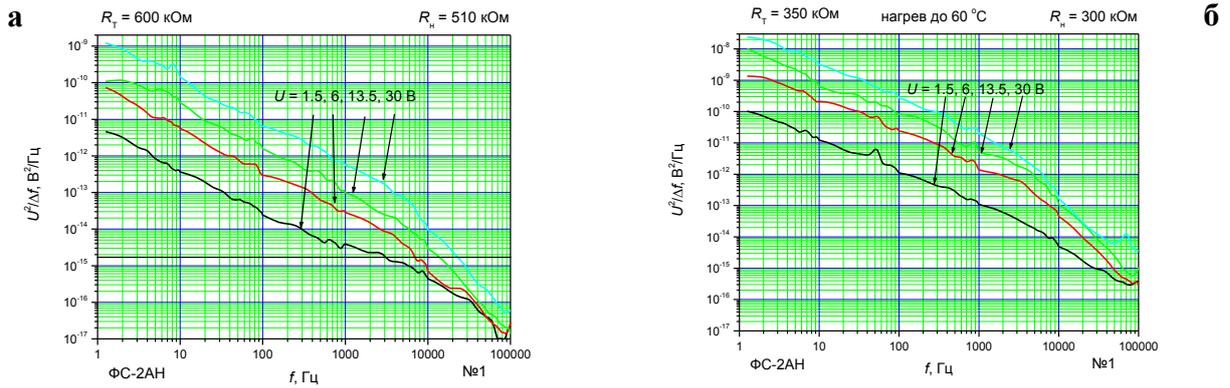


Рисунок 6.4 – Сравнение СПМШ ФС-2АН до нагрева (а) и при нагреве (б) [234]

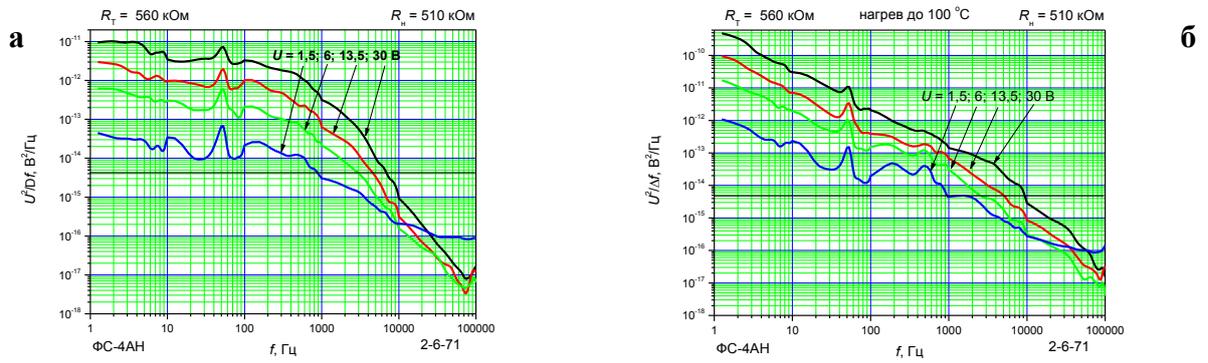


Рисунок 6.5 – Сравнение СПМШ ФС-4АН до нагрева (а) и при нагреве (б)

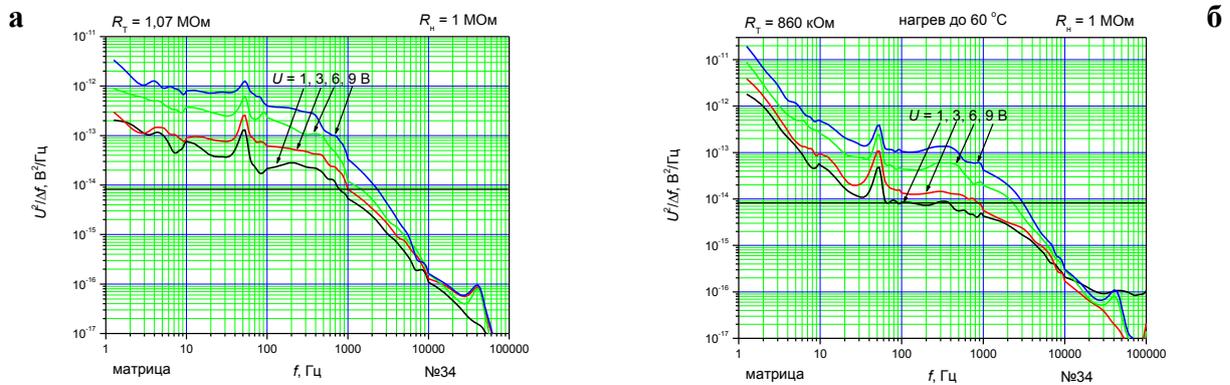


Рисунок 6.6 – Сравнение СПМШ элемента матрицы “Луза” до нагрева (а) и при нагреве (б) [234]

Важно отметить следующие закономерности: на характеристики вакуумного прибора (ФСВ-12А) нагрев практического влияния не оказал, что, вероятно, связано со спецификой этого прибора: концентрация кислорода у них минимальна (согласно рисункам 5.10 и 5.11 – 3,5% при условии, что этот кислород мог адсорбироваться и после вскрытия прибора).

Как уже было сказано в разделе 4, мы попытались оценить концентрацию носителей по СПМШ фоторезисторов, исходя из соотношения (4.10). Расчеты проводились по значениям

мощности шума на частоте 10, 100 и 1000 Гц. Результаты расчетов по данным рисунка 6.3 показали, что расчетная концентрация составляла $(1\div 5)\cdot 10^{18}$ см⁻³ и не зависели от температуры; вместо ожидаемого падения сопротивления мы наблюдали небольшое его увеличение, что объясняется, во первых, аномальной температурной зависимостью ширины запрещенной зоны у халькогенидов свинца, а во-вторых, можно предположить, что с повышением температуры электроны могли покинуть мелкие ловушки, принять участие в рекомбинационных процессах, снижая тем самым сопротивление образца.

Напомним, что ФЧЭ этих приборов находятся в откаченном объеме, поэтому восполнить уходящие кислородосодержащие примеси (КСЛС) на поверхности и восстановить первоначальное состояние поверхности оказывается проблематичным. Возможно также изменение потенциального рельефа между отдельными кристаллитами, что приводит к изменению подвижности носителей заряда.

Совершенно иначе вели себя физические ФР, имеющие трещины на поверхности (рисунок 6.4) при нагреве до 60 °С. Как было показано в подразделе 6.1 эта температура соответствует экстремуму температурной зависимости сопротивления: сопротивление становится минимальным (падает от 600 до 350 кОм), при этом концентрация основных носителей (дырок) также уменьшается (причем достаточно сильно – с 10^{17} см⁻³ до $(5\div 8)\cdot 10^{15}$ см⁻³. Это несоответствие между сопротивлением и концентрацией носителей можно объяснить, во-первых, тем, что сам метод оценки концентрации носит весьма приблизительный характер и требует дополнительных исследований, а также тем, что с повышением температуры включаются дополнительные (возможно перколяционные) механизмы проводимости поликристаллических пленок.

У химических ФР проявилась нежелательная компонента шума типа $1/f^\alpha$, вероятно это связано с изменением положения уровня Ферми внутри кристаллитов и активизации работы незадействованных при меньшей температуре центров захвата. Оценка концентрации по низкочастотной части спектров при нагреве дает оценочные данные по концентрации носителей: $(3\div 7)\cdot 10^{17}$ см⁻³, что не противоречит литературным данным.

Подводя итоги, можно констатировать, что, нагрев ФЧЭ при откачке может улучшить их частотные свойства, в то время как нагрев в неконтролируемых условиях (на воздухе) может привести к увеличению шума в низкочастотной области, что особенно важно для тех приборов, которые должны функционировать при 15 Гц (см. подраздел 4.4.2)

6.2 Исследование влияния паров воды на параметры ФЧЭ

В связи с устойчивым мнением о губительном влиянии паров воды, особенно на последних стадиях изготовления ФЧЭ – их герметизации в корпус – была проведена следующая работа.

6.2.1 Исследование влияния паров воды в процессе «очувствления»

После проведения высокотемпературного нагрева последующие операции со структурами PbS при изготовлении фоторезисторов происходят в диапазоне температур 300-500 К, в открытой воздушной среде при слабо контролируемой влажности. В работе была поставлена задача сравнения результатов воздействия сухого и влажного воздуха на параметры ФЧЭ при их остывании.

Исследовались образцы с нанесенным слоем PbS, помещенные в муфельную печь, через которую пропускался поток газа. Нагрев до 850 К проводился в осушенном кислороде, воздухе или увлажненном воздухе. Влажный воздух создавался пропусканием воздуха через барбатер с водой (по технологии, используемой при окислении кремния). В таблице 6.1 приведены средние значения основных параметров трех групп ФЧЭ. Указаны результаты измерения сразу после «очувствления» и через несколько месяцев выдержки, т.е. после стабилизации структур.

Таблица 6.1 – Средние значения основных параметров групп ФЧЭ [235]

Газовая среда	число ФЧЭ	после «очувствления»				после стабилизации			
		$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{S^*/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})}$ см ² /(В·с)	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{S^*/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})}$ см ² /(В·с)
Кислород 25 ФЧЭ	25	0,15	7,8	90	0,66	0,22	18	110	0,7
Сухой воздух 50 ФЧЭ	50	0,13	7,0	94	0,76	0,20	17	130	0,74
Влажный воздух 45 ФЧЭ	45	0,10	9,6	180	0,48	0,13	16	220	0,66

После стабилизации параметры ФЧЭ, окисленных в кислороде и сухом воздухе отличны от параметров ФЧЭ, окисленных во *влажном* воздухе: темновые сопротивления у первых двух групп возросли на 50%, чувствительность в 2-3 раза, при этом $\overline{S^*/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})}$ остались без изменения.

У третьей группы $\overline{R_T}$ возросло на 30%; чувствительность возросла на 70%, отношение $\overline{S^*/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})}$ увеличилось на 25%. У элементов, окисленных в сухом воздухе постоянная время возросла на 40%, в то время как у остальных на 20%. Напряжение шума у образцов, окисленных в сухих газах существенно ниже, чем у прошедших нагрев во влажном воздухе.

6.2.2 Исследование влияния влажности в период хранения ФЧЭ

В результате статистического анализа изменения выхода годных ФР во время герметизации ФЧЭ, было принято, что наибольшее допустимое значение относительной влажности на этой операции не должно превышать 50%. Было показано, что даже кратковременное увеличение влажности на промежуточных операциях влечет за собой длительное изменение параметров ФЧЭ.

ФЧЭ с высокими фотоэлектрическими параметрами: $R_T = 0,2 \div 0,35 \text{ МОм}$, $S^* = 22 \div 25 \text{ Вт}^{-1} \text{ см}^2$, $\tau = 100 \div 140 \text{ мкс}$ и $\Phi_n^* < 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ Вт см}^{-1} \text{ Гц}^{-1/2}$ были помещены в закрытый эксикатор с налитой на дно водой. Через 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120 и 180 минут выдержки из эксикатора вынималась выборка ФЧЭ. Параметры ФЧЭ измерялись до помещения в эксикатор, после изъятия, а затем через 2, 6, 10, 40, 70 и 330 суток. ФЧЭ во время последующей выдержки хранились в термостате при 35 °С.

На рисунке 6.7 приведено изменение \bar{S}^* , $\bar{\tau}$ и \bar{R}_T у ФЧЭ, рассчитанное по результатам измерений сразу после изъятия их из эксикатора. По оси абсцисс отложено время выдержки во влажной среде.

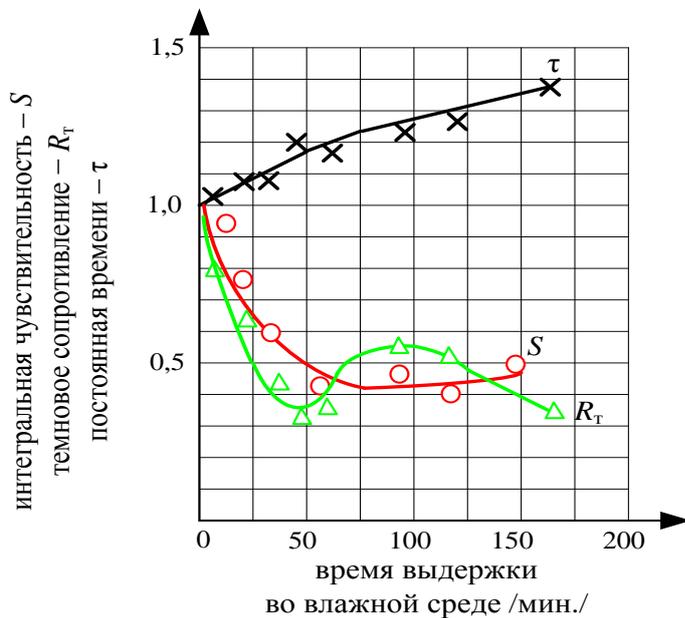


Рисунок 6.7 – Изменение средних значений параметров физических ФЧЭ после кратковременного пребывания их в атмосфере с повышенной влажностью [235]

Характер изменения параметров при дальнейшем хранении образцов в термостате примерно одинаков: с ростом выдержки во влажной среде вплоть до 60 минут относительные изменения параметров ФЧЭ возрастают. Даже после длительного многомесячного хранения параметры полностью не восстанавливаются, если время выдержки во влажной среде превышало 30 минут. Изменение параметров двух групп ФЧЭ, выдержанных в эксикаторе 5 и

45 минут соответственно, приведено в относительных единицах на рисунках 6.8 и 6.9. За исходные приняты параметры, измеренные до помещения ФЧЭ в эксикатор с водой.

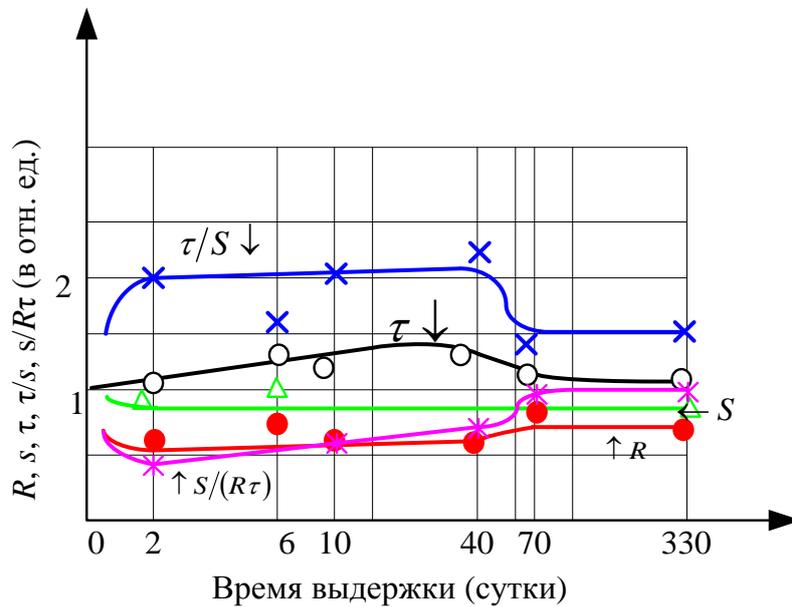


Рисунок 6.8 –
Изменение средних значений параметров ФЧЭ после кратковременного пребывания во влажной среде [235]

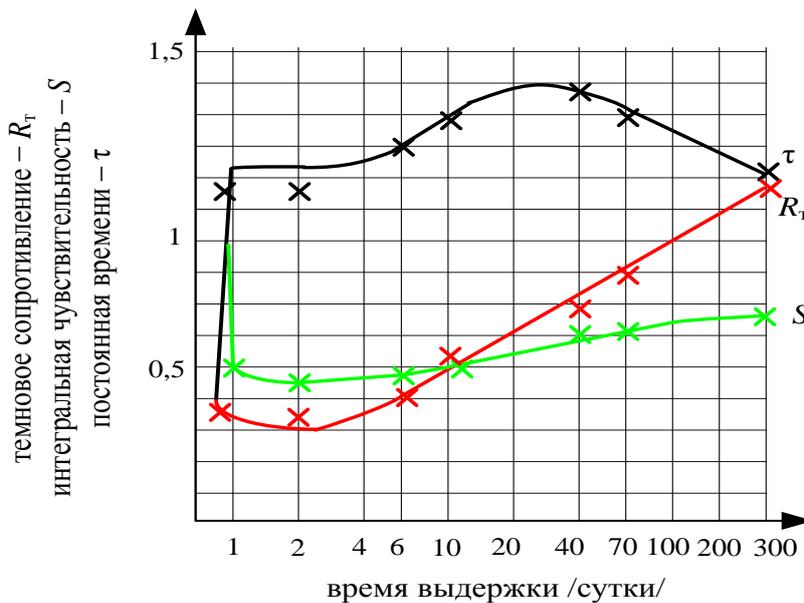


Рисунок 6.9 –
Изменение средних значений параметров ФЧЭ после 45 минут пребывания во влажной среде [235]

По-иному изменяется напряжение шумов ФЧЭ: после кратковременной выдержки во влажной среде: оно возросло, но затем, после нескольких месяцев хранения в термостате, $U_{ш}$ большинства ФЧЭ вернулось к первоначальному значению.

Наблюдаемые изменения τ и R_τ носят временный, обратимый характер, что, по всей вероятности, связано с тем, что за время периодических измерений происходит взаимодействие структуры ФЧС с относительно влажным окружающим воздухом. Повторная обработка приводит к аналогичным изменениям параметров.

При изготовлении химически осажденных ФЧЭ с высокотемпературным нагревом наблюдаются аналогичные изменения параметров. У ФС 3АН они аналогичны наблюдаемым у ФС 2АН и ФС 9АН, т.е. физическим ФЧЭ. Несколько меньшие изменения наблюдаются у ФЧЭ, изготовленных по методу ВЭИ (ФС 1АН), у которых за счет технологических особенностей на поверхности формируется однородная структура.

В современном производстве ФР давление воздуха при высокотемпературных процессах, также как его влажность, должны строго регламентироваться и контролироваться, также как состав исходной шихты PbS или химических растворов. Недостаточный контроль за влажностью воздушной среды приводил к нестабильности ФР и снижению эффективности производства.

6.3 Исследование влияния дополнительной термообработки на параметры ФЧЭ

Отмеченные в подразделе 6.1 существенные изменения R_T у отдельных ФЧЭ, изготовленных физическим методом (с низким значением R_T) вызвали исследование всей совокупности параметров ФР в результате воздействия повышенной до 500 К температуры, которая могла быть в технологическом процессе изготовления ФР. Дополнительному воздействию температуры было подвергнуто большое количество ФЧЭ, изготовленных по разным технологиям. Наибольшее изменение параметров наблюдалось у ФЧЭ, изготовленных физическим напылением, наименьшее – у химических ФЧЭ, которые всегда проходят технологическую сушку в термостате при температуре 370-400 К.

После выяснения влияния влажности воздуха (кислорода) *во время очувствления и после операционного хранения* представляется весьма интересным исследовать влияние дополнительного нагрева в атмосфере различных газов, т.е. смоделировать, что происходит с годными элементами при эксплуатации. Исследуемые ФЧЭ разделялись на группы, отличающиеся значениями их τ , а также по времени, прошедшему после нагрева исходных структур до 550-600 °С (очувствления). ФЧЭ, исследуемые через 5-10 суток после такого нагрева считались «невыдержанными» в отличие от «выдержанных», которые находились в термостате при 300-320 К в течение 1-2 месяцев. Именно с последними и проводились основные работы.

Были выбраны 2 группы ФЧЭ с высокими значениями постоянной времени релаксации τ (250 и 300 мкс) и с низкими темновым сопротивлением R_T (0,15 – 0,25 МОм). В нашем предположении именно эти ФЧЭ должны особенно сильно взаимодействовать с окружающей средой. Элементы партии №2 прошли еще один дополнительный нагрев в том же режиме. Элементы были подвергнуты нагреву до 390-450 К в течение 2 часов. После дополнительного

нагрева ФЧЭ помещались в криостат с осушенным воздухом. Изменение их средних параметров приведено в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Параметры приборов[236]

Условия измерений	$\overline{R_T}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ ·Гц ^{1/2}	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{S^*}/(\overline{R_T} \cdot \overline{\tau})$ см ² /(В·с)	
До термообработки	0,16	42	1,9	320	0,5	Партия №1 50 штук
Через 3 суток	0,6	42	1,3	220	0,4	
Через 7 суток	0,48	36	1,5	220	0,4	
Через 45 суток	0,40	30	1,8	220	0,4	
До термообработки	0,24	23	1,7	250	0,4	Партия №2 20 штук
Через 3 часа	1,2	40	1,2	90	0,4	
Через 1 сутки	0,76	35	1,4	150	0,34	
Через 2 суток	0,77	42	1,2	180	0,33	
Через 15 суток	0,55	31	1,6	170	0,35	
Через 1,5 часа	1,6	35	1,5	74	0,35	
после повторной термообработки (через 15 суток)						

Аналогичной обработке подверглись ФЧС с $\tau > 250$ мкс ($R_T < 0,2$ МОм) в кислороде, во влажном воздухе и в вакууме при давлении $p = 3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. (время выдержки при $T = 420$ К 2 часа) (таблица 6.3). Полученные результаты указывают на то, что сравнительно просто можно изменять связь газовых молекул, адсорбированных ФЧС на основе PbS. При этом τ и R_T ФЧС могут изменяться в широких пределах, особенно с $\tau > 250-300$ мкс, при этом S_{400} Гц и удельная обнаружительная способность D^* практически не изменятся, а S при частоте модуляции $f = 1,5-2,5$ кГц существенно возрастет. У элементов с $\tau < 150$ мкс снижение постоянной времени заметно меньше.

Таблица 6.3 – Сравнение параметров ФЧЭ, полученных в результате нагрева¹ [236]

Газ при термообработке	До термообработки			Через 2 часа			Через 10-30 суток		
	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/ В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс
В проточном кислороде	0,21	27	350	0,72	41	160	0,29	27	230
При давлении $3 \cdot 10^{-2}$ торр	0,20	29	270	1,3	40	65	0,44	34	120
В воздухе с парами воды	0,18	28	270	0,13	9	220	0,15	13	250

Все наблюдаемые изменения параметров у выдержанных и невыдержанных ФЧЭ носят обратимый характер. Можно считать, что ФЧЭ, прошедшие указанный нагрев в воздушной

¹ Дополнительный материал в таблице Пб.3 и Пб.4

среде существенно изменяют свои параметры, но при дальнейшем хранении в течение 15-45 суток в термостате при 300 К параметры практически восстанавливаются.

6.4 Исследование влияния газовой атмосферы в период хранения на параметры ФЧЭ

В предыдущих экспериментах использовались газы, содержащие кислород. Для исследования возможности вытеснения КСЛС был проведен следующий эксперимент: были отобраны 18 ФЧЭ ФС-9АН (таблица Пб.5 в приложении). Элементы с №№1-8 («невыдержанные») только прошедшие нагрев при 850 К, во второй партии (№9-18) были ФЧЭ с предварительной выдержкой при температуре 390 К («выдержанные»), приборы с №№14-18 прошли дополнительную термообработку в течение 2 часов при температуре 400 К на воздухе.

Затем исследуемые образцы помещались в «куклы» (рисунок 6.2), у элементов измерялись их параметры (таблица Пб.5), затем полость куклы откачивалась до давления $p \leq 10^{-5}$ мм рт. ст., элементы в куклах выдерживались при температуре 330 К при непрерывной откачке. После выдержки в вакууме полость корпуса заполнялась осушенным газом (неоном или аргоном) и герметизировалась. Периодически (через 10-20 суток) измерялись параметры этих ФЧС. При этом было отмечено:

- у элементов обеих групп наблюдалось снижение τ примерно на 20%;
- в группе с №1-8 («невыдержанные») после наполнения R_T возросло на 40-70%; чувствительность S^* также росла на 30-40%; отношение $\bar{S}^*/(\bar{R}_T \cdot \bar{\tau})$ оставалось постоянным, а Φ_n^* падал на 30-40%;
- в группе с №9-18 («выдержанные») после откачки и заполнения газом S^* и R_T возросли также, а иногда и больше, чем у «выдержанных». При этом Φ_n^* уменьшился на 20-30%.

В таблице Пб.6 приложения представлены результаты исследования динамики параметров фоторезисторов от первоначального до изменения газовой среды, после откачки и заполнения контрольным газом и после стабилизации их параметров.

Образцы, заполненные *увлажненным* неоном после дополнительной термообработки, изменяли свои параметры точно также, как ФЧЭ, находящиеся во влажном воздухе (отметим, что аппаратура не позволяла гарантировать, что в газовой смеси кислорода не было менее десятых долей мм рт. ст.).

Было показано, что физические ФЧЭ могут находиться длительное время в бескислородной среде, сохраняя высокий уровень параметров. Отметим, что также себя ведут и химические ФЧЭ, полученные гидросульфатной методикой.

6.4.1 Влияние воздуха на параметры вакуумных фоторезисторов

Вакуумные ФР очень чувствительны к составу атмосферы внутри баллона: при попадании в баллон ФР сухого атмосферного воздуха R_T и S резко падают. Так, например, при разгерметизации ФР №383-5 (его СПМШ до вскрытия представлены на рисунке 6.10,а) в осушенном воздухе R_T уменьшается с 1,2 МОм до 2 кОм. Резко упали S_{U_0} и $S_{400\text{Гц}}$.

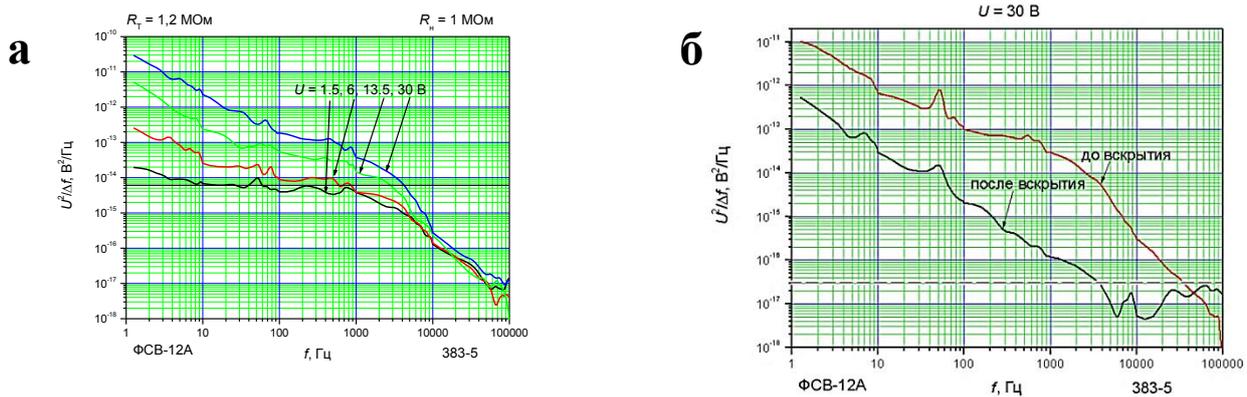


Рисунок 6.10 – СПМШ «вакуумных» ФР [170]

На рисунке 6.10,б представлены кривые для максимального напряжения смещения на цепочке (30 В) до и после вскрытия, на этом же графика пунктиром обозначен уровень теплового шума ($P_u = 3,15 \cdot 10^{-17}$ В²/Гц) ФР после вскрытия.

После попадания воздуха, пленки начинают его поглощать, становясь перенасыщенными кислородом. Из-за появления мелких акцепторных ловушек концентрация дырок и их время жизни резко возрастают, растет проводимость ФЧЭ, в измерительной схеме на цепочке R_n - R_T происходит перераспределение напряжения (теперь большая часть напряжения падает на R_n), при этом фоточувствительность падает из-за высокой концентрации равновесных носителей. Эти приборы можно вернуть к начальному состоянию путем длительной откачки.

6.4.2 Временные характеристики релаксации ФЧЭ

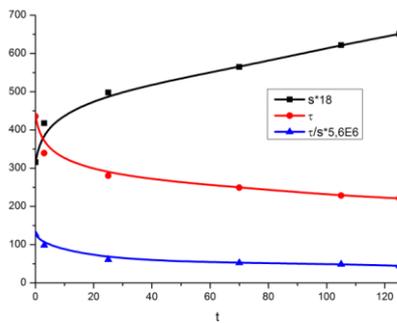
Было проведено измерение параметров ФЧЭ после их длительного (до 4 месяцев) хранения при температурах 290 и 320 К в различных газовых осушенных средах (кислород, азот, углекислый газ).

- в любой атмосфере хранения при температуре 290 К не наблюдалось увеличения чувствительности (удельной обнаружительной способности – D^*) большее, чем у ФЧЭ, проходящих серийный промышленный цикл;
- у части ФЧЭ, хранившейся в атмосфере кислорода или азота при температуре 320 К наблюдалось снижение τ до 30%;

- у контрольной партии ФЧЭ, находящейся на открытом воздухе при 290 К параметры значительно ухудшились: τ возросло, D^* снижалась.

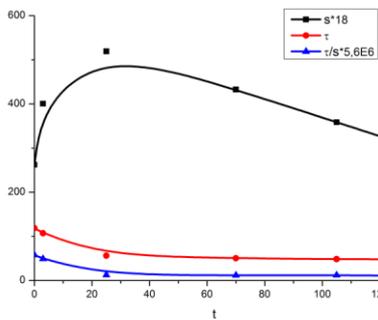
При длительном хранении ФЧЭ в вакууме ($p < 10^{-3}$ тор) характер изменения параметров существенно зависит от первоначального значения их постоянной времени. Измерялись параметры 3 группы ФЧЭ по 5 штук в каждой группе: с первоначальным средним значением времени релаксации ($\bar{\tau}$) 440 мкс (I), 100 мкс (II) и 50 мкс (III). Соответственно для этих трех групп начальные значения приведенной чувствительности \bar{S}^* составляли 20, 15 и 110 $\text{см}^2/\text{Вт}$.

До проведения эксперимента эти ФЧЭ длительное время (более месяца после очувствления) находились на открытом воздухе при $T = 290 \pm 2$ К. Динамика изменения параметров в каждой группе представлена на рисунках 6.11, а-в.



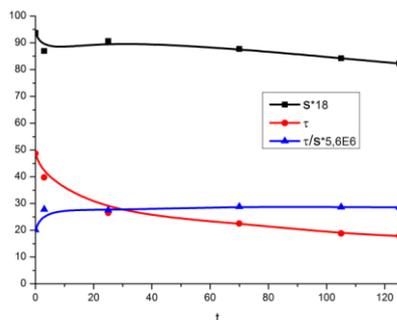
а

t, сутки



б

t, сутки



в

t, сутки

Рисунок 6.11 – Средние значения параметров трех групп ФЧЭ с различными постоянными времени релаксации (τ) во время их выдержки в вакууме

За время длительной выдержки произошли следующие изменения:

- в первой группе времени релаксации τ падает до 210-250 мкс (при $\bar{\tau}=240$ мкс), при этом среднее значение приведенной чувствительности (\bar{S}^*) непрерывно росло;
- во второй группе среднее время релаксации $\bar{\tau}$ снизилось до 60 мкс за первые 25 суток хранения в вакууме, после чего стабилизировалось. Значения приведенной чувствительности вначале увеличились до 25-28 (при $\bar{S}^*=26$) за 25 дней хранения, затем начали линейно уменьшаться (за 125 дней их значения практически пришло к первоначальному значению);
- в третьей группе времена релаксации уменьшились до 20-40 мкс (при $\bar{\tau}=24$ мкс) за первые 25 суток хранения, после чего оставались постоянными. \bar{S}^* также вначале уменьшилась (за первые 8 дней хранения), затем увеличилась (к моменту стабилизации τ) и в дальнейшем не изменялась.

Наибольшие изменения наблюдались в первые 10-20 суток, а время полной стабилизации чувствительности и времени релаксации доходило до 100 суток у ФР с высокими начальными значениями времени релаксации.

Если ФЧЭ вынуть из контейнера и поместить в термостат при 300 К, то через 3-5 суток их параметры возвратятся к исходным. Если же полость корпуса после откачки заполнить неоном или аргоном, то вероятность сохранения отношения $S^*/(R_T \cdot \tau)$ возрастет, что вероятно связано с вытеснением инертным газом кислородосодержащие соединения.

Можно предположить, что при длительной выдержке при комнатной температуре как в неоне, так и в вакууме при $p \leq 10^{-5}$ мм рт. ст. ФЧЭ теряют значительную часть адсорбированных молекул КСЛС, что сопровождается ростом R_T , падением τ и возрастанием $S_{U_{400Гч}} \cdot S_{U_{2000Гч}}$ возрастает существенно, но из-за резкого роста R_T возникают сложности со схемотехническим согласованием оптико-электронной системы.

Отметим, что у ФЧЭ с приклеенными клеем УК световодами (линзами, рисунок 3.8) с $\tau \sim 100$ мкс изменения S_0 и τ при длительном хранении в вакууме ($p < 10^{-4}$ мм рт. ст.) вообще не отмечалось.

6.4.3 Влияние обезгаживания на СПМШ ФЧЭ

На рисунке 6.12 представлен график спектральной плотности мощности шума ФЧЭ третьей группы до и после обезгаживания.

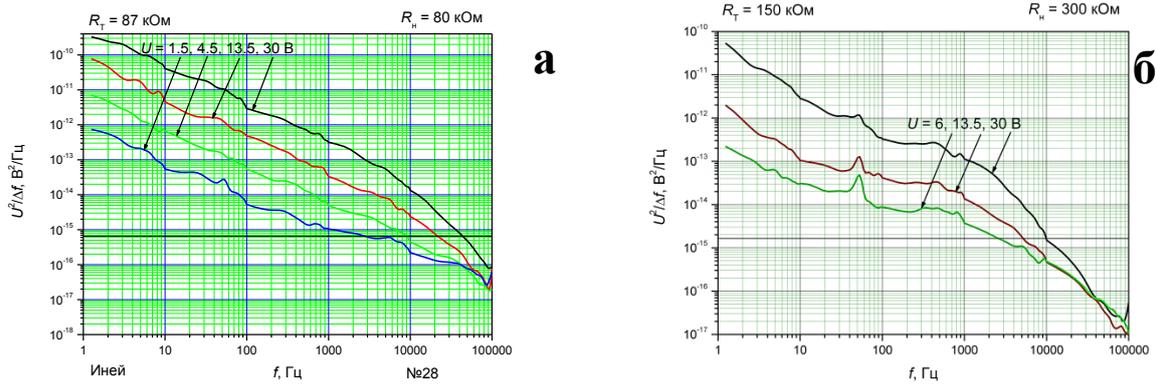


Рисунок 6.12 – Спектральная плотность мощности шума физического ФЧЭ до (а) и после (б) обезгаживания

Шум ФР в низкочастотной области может быть описан выражением (1.24), т.е. он носит избыточный характер, однако в диапазоне 100÷1000 Гц мы впервые зафиксировали у физического ФЧЭ область преобладания генерационно-рекомбинационного шума (определяемого выражением 4.3), ранее наблюдаемую только у химически осажденных ФЧЭ.

К сожалению, из-за достаточно высокой емкости измерительной установки (2 нФ), нам не удалось проследить спектр до максимальной частоты, и это пришлось делать вручную, «по точкам» (рисунок 6.13). Спектры снимались при напряжении 15 В. Как видно из рисунка 6.13 после обезгаживания в диапазоне от 600 до 2000 Гц появляется полочка ГРШ.

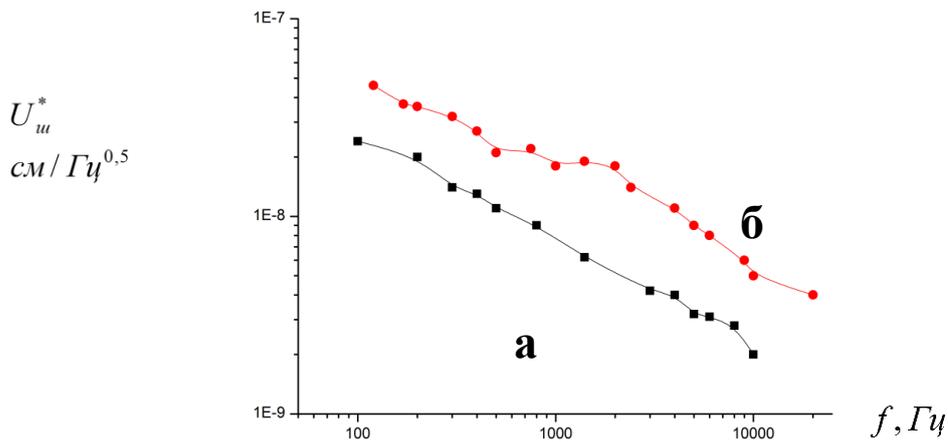


Рисунок 6.13 – Спектральная плотность мощности шума физического ФЧЭ до (а) и после (б) обезгаживания

6.5 Динамика параметров ФЧЭ в результате внешних воздействий

При изменении газовой среды, окружающей ФЧЭ, особенно при повышенной температуре, и, тем более. При нахождении ФЧЭ в вакууме. Наблюдаются существенные

изменения его (ФЧЭ) параметров, прежде всего сопротивления и постоянной времени релаксации при относительно малом изменении приведенной чувствительности. Так постоянная времени релаксации может измениться от 600 до единиц микросекунд, а сопротивление увеличиться от 0,1 до 2,0 МОм, т.е. более чем на порядок. Следует особо отметить характер изменения параметров ФЧЭ после стабилизации при комнатной температуре во влажном воздухе: у элементов параметры полностью восстанавливались до исходных значений (таблица 6.3). Несколько неожиданным воспринимается факт, что результаты нагрева в *осушенном кислороде* не отличаются от изменений параметров в других сухих газах. При разгерметизации кукол с ФЧЭ и нахождении элементов в лабораторном воздухе наблюдается одинаковое и достаточно быстрое восстановление первоначальных параметров.

Всю совокупность изменения параметров ФЧЭ при кратковременном нагреве в различных газовых средах (чистом кислороде, вакууме, углекислом газе, азоте, влажном и сухом воздухе), обобщенную в таблицах Пб.1÷Пб.6 и 6.3÷6.6, можно визуализировать с помощью рисунка 6.14 [175]. Динамика изменения чувствительности от начального («до нагрева») и измеренную сразу после нагрева в виде стрелок, при этом все экспериментальные точки оказались внутри сектора MN-KL, а все соотношения между постоянной времени релаксации и приведенной чувствительностью лежат в области, ограниченной кривыми $\overline{S_{\max}^*}$ и $\overline{S_{\min}^*}$ рисунка 4.18 и 4.19.

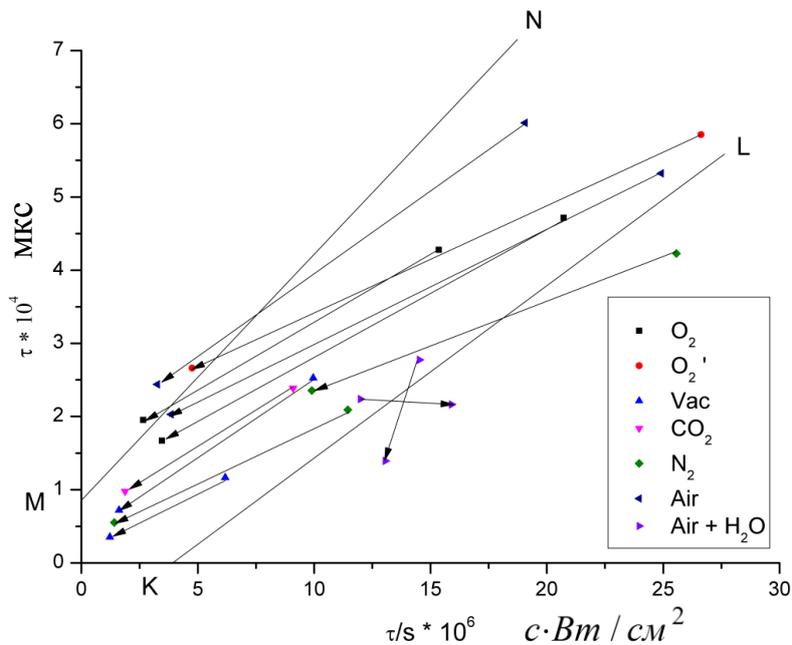


Рисунок 6.14 – Изменение параметров ФЧЭ при кратковременном нагреве в различных газовых средах [175]

При обезгаживании фоточувствительного слоя на воздухе и, особенно, в вакууме, наблюдается значительное изменение параметров ФЧЭ – τ , R . Изменения τ в результате интенсивного прогрева в вакууме образуют диапазон от 600 до (4÷6) мкс.

В таблице 6.3 представлены результаты измерений параметров 4 ФЧЭ, обезгаженных при нагреве в вакууме. По четырем из них построены графики, представленные на рисунке 6.14. Необходимо особо подчеркнуть, что при нагреве во влажном воздухе (стрелка на рисунке 6.16 слева направо) не наблюдалось ни падения τ , ни рост S^* , аналогично, при остывании ФЧЭ на открытом воздухе после нагрева, отмеченное снижение τ резко снижается, если же влажность воздуха повышается до 60÷70%, то снижение постоянной времени практически не наблюдается.

Согласно формуле (4.3), отношение τ/S^* может характеризовать концентрацию основных носителей – дырок. Таким образом, мы фиксируем, что термообработка приводит к одновременному уменьшению времени релаксации и концентрации дырок. Приведенные на рисунке 6.14 зависимости свидетельствуют об изменении концентрации носителей заряда в ФЧЭ, происходящей при невысоких температурах (до 400 К), при таких температурах изменения типа диффузии в объеме самих кристаллитов маловероятны.

Хотя общей задачей было исследование поведения всей совокупности параметров ФЧЭ изготавливаемых по основным методикам, практически основными были работы с ФЧЭ, изготовленными по физической технологии и имевшими $\tau = 250-500$. Наиболее результативными были нагревы в вакууме до 420-450 К. В результате такого нагрева в вакууме у них τ снижалось в среднем в 2-2,5 раза при незначительном изменении S_0 (до 20%), R_T возрастало при этом соотношение τ/S не изменялось.

Нам представляется удобным и практически оправданным представлять известное выражение Р. Петрица (4.3) в виде

$$S^* = C_s \frac{\tau}{(p_1 + p_2) \cdot d}, \quad (6.4)$$

где τ – время релаксации фотопроводимости (время жизни свободных дырок), p_1 – концентрация основных носителей (дырок) в объеме кристаллитов фоточувствительной пленки; p_2 – концентрация дырок, образовавшихся с помощью электронов, «залипших» на поверхностных состояниях кристаллитов за счет воздействия радикалов кислорода, создаваемого либо термически нестойкими окислами свинца, либо кислородосодержащими летучими соединениями (КСЛС), либо их совокупностью. КСЛС нельзя определить аналитически, а лишь по изменению различных характеристик ФЧЭ при нагреве либо «выдавливании» их инертными газами, что отмечалось в работах [174, 236, 237]. При

длительной откачке минимизируется концентрация КСЛС, электроны освобождаются, время жизни дырок уменьшается. В этом случае тангенс угла прямой $0B$ с осью ординат (рисунок 6.15) равен

$$\frac{\tau}{S^*} = \frac{(p_1 + p_{\min}) \cdot d}{C_S} = const, \quad (6.5)$$

Если на рисунке 6.11 представлены только средние значения зависимости приведенной чувствительности и времени релаксации, то на рисунке 6.15 приведена вся совокупность данных по всем приборам, объединенным в три группы – до откачки и после (стрелками указано направление изменения). На рисунке отмечена линия $0B$, к которой стремятся значения приведенной чувствительности и постоянной релаксации.

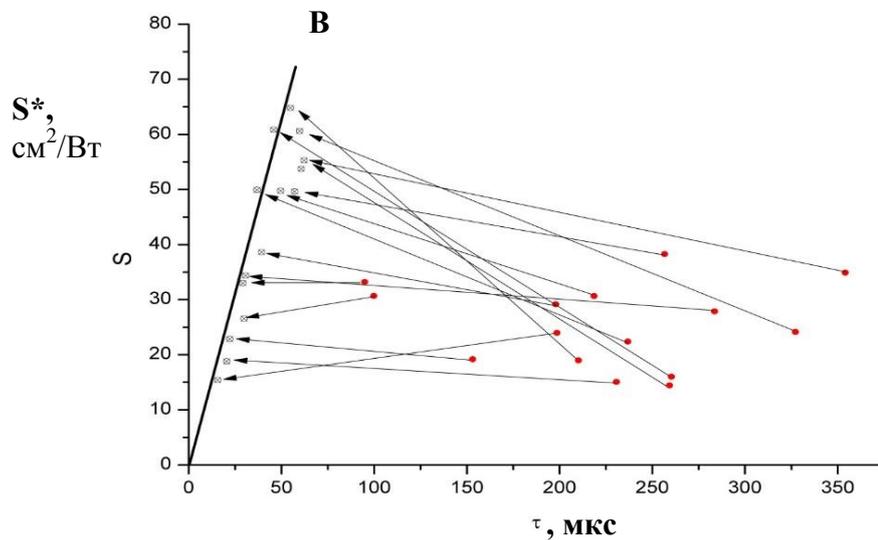


Рисунок 6.15 – Динамика изменения значений времени релаксации и чувствительности ФЧЭ, прошедших нагрев в вакууме [175]

Вернемся к анализу выражения (6.4) и попытаемся оценить минимально возможное значение концентраций носителей и постоянной времени релаксации. Для этого мы перерисуем рисунок 4.19, ограничиваясь средними значениями чувствительности ($\overline{S_{cp}^*}$) (рисунок 6.16).

Согласно литературным источникам, даже для монокристаллических слоев при $T=300$ К значение $p_1 = n_i \geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [78], при этом $p_1^2 \cdot \tau = (2 \div 3) \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}$ (p_1 на рисунке 6.16). При такой зависимости концентрации от времени жизни носителей (времени релаксации) согласно формуле (6.4) $S^* \sim C_2 \cdot \sqrt{\tau}$.

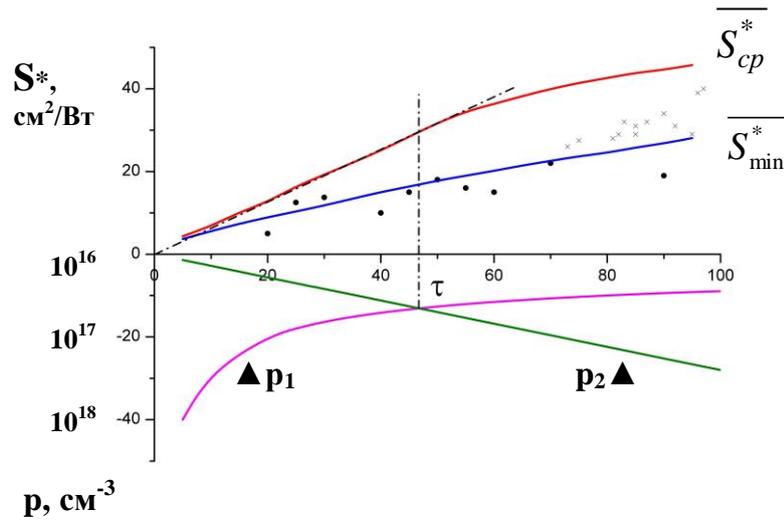


Рисунок 6.16 – Динамика изменения значений чувствительности ФЧЭ и концентрации носителей от времени релаксации [175]

Из литературы, например [130, 171], известно, что максимальная чувствительность ФЧЭ получается при добавлении сильных оксидантов в химический раствор при осаждении и высокотемпературном очувствлении (при соответствующем увеличении времени жизни носителей), т.е. увеличения концентрации КСП (химически связанного кислорода). Эти процессы мы связываем с увеличением концентрации носителей p_2 .

Концентрация p_2 и степень связи КСП с кристаллитами ФЧЭ зависит от технологии формирования слоя PbS, его морфологии, прежде всего от размеров кристаллитов, входящих в пленку. Концентрация p_2 по мере увеличения концентрации ловушек захвата электронов, увеличивает время жизни ($\tau = p_2/c_3$). Для определения постоянной c_3 мы воспользовались значением минимальной концентрации ($p_2 = n_i \geq 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) и предположили, что переход на рисунке 6.16 от $S^* \sim c_1 \cdot \tau$ к $S^* \sim c_2 \cdot \tau^{1/2}$ обусловлен преобладанием p_2 над p_1 . В результате было получено значение $c_3 = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (прямая p_2 на рисунке 6.18). В пределе, т.е. в случае полного отсутствия p_2 $p_1 \sim \sqrt{\tau}$ и, согласно формулы (6.4), $S^* = C_2 \tau^{3/2}$. Однако такая зависимость чувствительности возможно только при сверхнизких значениях $\tau < 10$ мкс, которые наблюдаются крайне редко. При $p_1 > p_2$ τ совпадает со временем жизни пары электрон-дырка. Совокупность $p = p_1 + p_2$ определяют темновую проводимость σ_0 .

Таким образом, релаксационные процессы можно представить себе следующим образом:

- оже-рекомбинация ($p^2 \tau = 2 \cdot 10^{27} \text{ с} \cdot \text{см}^{-6}$ [78]);
- излучательная рекомбинация зона-зона ($p \cdot \tau = 1,4 \cdot 10^{20} \text{ с} \cdot \text{см}^{-3}$);

➤ минимальная концентрация носителей ($p = n = n_i = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [78]).

Из рисунка 6.16 следует, что при снижении концентрации p_2 зависимость чувствительности от времени релаксации становится линейной. Эту линию мы принимаем как предел при полной дегазации ФЧЭ.

Предполагается, что при $\tau \sim 50$ мкс $p_1 \approx p_2$, т.е. роль термически ионизованных примесных носителей и созданных при захвате на уровне прилипания кислородособергающей примеси (КСП) одинакова. Выше 100 мкс $S_0 \neq f(\tau)$, ниже $S_0 \sim f(\tau)$, но при $\tau = 30 \dots 70$ мкс роль p_1 существенна.

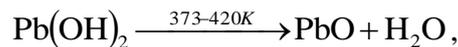
Радикал кислорода, входящий в кислородосодержащие примеси (КСП), обеспечивает свободу передвижения дыркам с концентрацией p_2 , которая при освещении увеличивает фотопроводимость $\Delta\sigma$ в выражении (4.1). Время жизни этих дырок должно быть больше времени, необходимого для достижения ими контактов.

Поскольку кислородосодержащие примеси (КСП) и кислородосодержащие летучие соединения (КСЛС) различны по своей природе, удобно разделить концентрацию p_2 на две составляющие: p_2 , связанную с концентрацией КСП, и p_3 , связанную с концентрацией КСЛС. Естественно, что должно быть различие в поведении ФЧЭ и ФР с преобладанием p_2 или p_3 .

У ФР с $p_2 \gg p_3$, образованных прочными химическими связями, в том числе при высокотемпературном нагреве, основные параметры должны быть стабильными при всех условиях эксплуатации и практически неуправляемые на всех стадиях создания ФЧЭ и ФР после завершения формирования p_2 в объеме кристаллитов PbS.

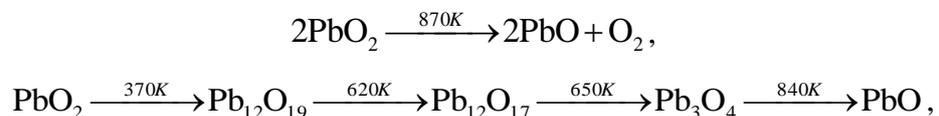
По нашим представлениям, для химически осажденных ФЧЭ концентрация p_3 – это в первую очередь, результат разложения гидроокиси свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$, формирующей образование зародышевых частиц PbS на поверхности подложки и определяющей размер кристаллитов PbS, составляющих пленку ФЧЭ.

Известно, что при температуре 373–420 К гидроокиси свинца разлагается (дегидратируется) с образованием оксида свинца (II):



образуя пары воды.

Оксиды свинца – непрочные, фотопроводящие соединения, восстановление идет уже при 373–420 К. При высокотемпературном нагреве ФЧЭ PbO_2 отщепляет кислород:



На воздухе при 810 К PbO окисляется до Pb₃O₄, при 620 К – до Pb₁₂O₁₉, при 650 К – до Pb₁₂O₁₇, а в среде H₂ или CO восстанавливается до металла.

При нагреве PbO в водороде свинец восстанавливается: $\text{PbO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$.

Вода со свинцом не реагирует, но в ее присутствии кислород соединяется со свинцом с образованием гидроксида свинца (II):



Таким образом, реакцию разложения гидроксида свинца можно считать обратимой. Обратимость этой реакции приводит к обратимости параметров ФЧЭ после дегазации: после выдержки во влажной атмосфере параметры ФЧЭ восстанавливаются. ФЧЭ «на основе PbS» в своей структуре содержат Pb(OH)₂, O₂ и H₂O. При высокотемпературном отжиге физических ФЧЭ возможно существование радикала O₂⁻.

Активаторы, в зависимости от их концентрации, в разной степени могут влиять на плотность первичного слоя на основе Pb(OH)₂, разрыхляя или уплотняя его, меняя тем самым размеры совместно осажденных кристаллитов PbS, модифицируя энергетические уровни в энергетической структуре PbS, компенсируя уровни примеси или вводя новые. Строгий контроль за параметрами осаждения (временем, температурой, гомогенностью растворов и т. д.) необходим для получения подходящей структуры пленки, состава и рабочих параметров.

Изменение параметров ФЧЭ зависит от морфологии (плотности упаковки) структур: наибольшие изменения наблюдаются у вакуумных приборов, наименьшие – у плотных химических структур, полученных с помощью гидразин гидрата. Исходя из отсутствия падения τ при нагреве ФЧЭ во влажном воздухе, можно предположить, что присутствие влаги препятствует формированию акцепторных примесей на поверхности кристаллитов (изменению концентрации p_2), образуя гидроксид свинца (II). С изменением концентрации p_3 мы связываем изменение зарядового состояния акцепторного уровня прилипания $E_c - 0,12$ эВ от дна зоны проводимости, обнаруженном в [135].

Физические высокоомные фоторезисторы (с высокотемпературным окислением) имеют на поверхности плотную пленку ланаркита, не пропускающую радикалы O₂⁻ или OH⁻ внутрь. Если эта пленка не имеет дефектов (трещин), при дальнейших технологических операциях КСЛС не поступают в ФЧЭ, благодаря чему носители не разделяются, время жизни носителей в физических фоточувствительных элементах много меньше, чем в химических ФП. При образовании трещин в пленке ланаркита КСЛС попадает вглубь ФЧЭ, при этом электроны захватываются кислородом (акцептором), сопротивление пленки падает.

У вакуумных ФЧЭ сублимация происходит в квазизамкнутом объеме при интенсивной откачке, поэтому состав поверхности близок к стехиометрическому PbS. У этих ФР нет поверхностной окисленной пленки и нет переходной фазы PbS – материал подложки. Кислород в объеме есть, но его немного (менее 5%), поэтому в неупорядоченной структуре PbS возможно присутствие ограниченного количества радикалов O_2^- или OH^- , равномерно распределенного по поверхности (и, возможно, объему) пленки.

Химические структуры с высоким содержанием «активатора» (очевидно с повышенным рН) имеют высокую удельную плотность p_2 и повышенную однородность и меньшую газопроницаемость. Эти слои даже при $d \sim 1,5-2$ мкм однородны и допускают без своего изменения многократное последовательное осаждение слоев PbS.

Молекулы КСЛС ассоциируются с газовой средой, окружающей ФЧС как при сборке фоторезисторов, так и внутри герметичного корпуса при их хранении и эксплуатации. В результате подбора режимов дополнительной обработки и принятия соответствующих мер при сборке, возможно обеспечить получение оптимальных параметров ФР.

6.6 Исследование влияния дополнительной пленки из халькогенидного стекла на параметры ФЧЭ

Несогласованность частот электронного тракта оптикоэлектронной системы (ОЭС) и временем жизни носителей тока монокристаллов PbS (эта разница составляет 2 порядка) затрудняет использование ФЧЭ. Согласование частот обеспечивается оптимальной концентрацией уровней прилипания электронов, обеспечивающих нужную концентрацию основных носителей – дырок. Сами уровни создаются некой структурой, оптимальная удельная концентрация которой должна обеспечиваться технологией ФЧЭ: при повышенной концентрации возрастает постоянная времени фоторезистора – τ (ухудшаются частотные характеристики), а снижение τ влечет рассогласование ОЭС. Эта оптимальная концентрация должна сохраняться при всех условиях эксплуатации фотоприемников в ОЭС.

Поскольку адсорбированные молекулы подвижны и могут мигрировать и отделяться от структуры ФЧС, после обеспечения этой оптимальной концентрации необходимо ее закрепление. В ряде случаев это можно сделать с помощью органических и неорганических покрытий, нанесенных на поверхность ФЧЭ.

ФЧЭ, изготавливаемые низкотемпературным химическим методом с окислителем, за рубежом обязательно герметизируются лаковыми или диэлектрическими покрытиями после нагрева на воздухе при температуре примерно 300 К. Аналогично герметизировались ФЧЭ в

ФС 04АН, 9Э47, 9Э46. Статистические данные по стабильности незащищенных ФЧЭ, полученных этим методом, отсутствуют.

Для исследования было выбрано защитное покрытие из халькогенидных стекол при термическом распылении в вакууме, близкому к нанесению слоя PbS на стекло подложки. В рабочей области спектра (2-3 мкм) нанесенная пленка обладает достаточным пропусканием излучения (рисунок 6.17).

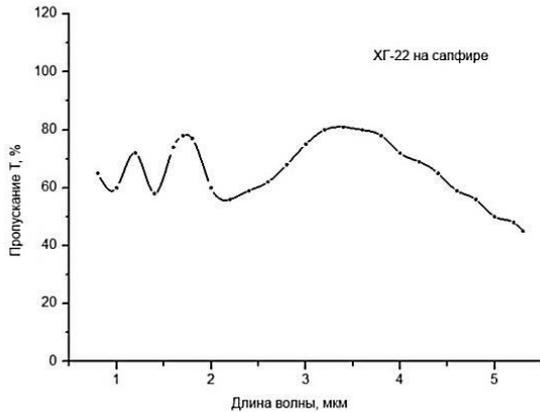


Рисунок 6.17 – Спектральное пропускание пленки халькогенидного стекла ХГ-22, нанесенной на сапфировую подложку [239]

Как показали испытания нанесенных пленок, ее фрагменты не осыпаются при воздействии вибрации и термоударов, вместе с тем она надежно защищает поверхность ФЧС, предотвращая увеличение центров захвата. Для характерной промышленной технологии, обеспечивающей получение ФР с $\bar{\tau} \approx 240 \div 260$ мкс нанесенная пленка стекла ХГ-22 снижает $\bar{\tau}$ до $120 \div 140$ мкс (таблица 6.4), оптимальной для ряда реальных ОЭС. При этом, естественно, возрастает темновое сопротивление R_T , но оно, как правило, не превышает 2 МОм. В таблице 6.4 указаны средние значения параметров ФЧЭ до нанесения, после нанесения защитного покрытия, а также средние значения параметров после 16 месяцев их хранения в термошкафу.

Таблица 6.4 – Сравнение параметров ФЧЭ, полученных в результате дополнительного осаждения стекла ХГ-22 [239]

№ партии	До нанесения ХГ-22			После нанесения ХГ-22			Через 16 месяцев		
	R_T^* МОм/В	S^* см ² /Вт	$\bar{\tau}$ мкс	R_T^* МОм/В	S^* см ² /Вт	$\bar{\tau}$ мкс	R_T^* МОм/В	S^* см ² /Вт	$\bar{\tau}$ мкс
1	0,16	17	280	1,6	15	64	0,56	18	100
2	0,06	18	240	0,35	38	140	0,50	44	120
3	0,13	22	260	0,60	18	120	0,36	23	140
4	0,54	24	260	2,8	31	120	0,80	23	170
5*	0,32	20	410	2,3	13	32	0,80	28	230

*) «невыдержанные» ФЧЭ – контрольная партия

Стабилизация структуры после нанесения пленки не превышает одного месяца, что аналогично стабилизации свойств самой структуры PbS после воздействия на нее тепловой обработки при нанесении пленки. При создании фоторезисторов на ФЧЭ оказывается комплексное воздействие, которое может негативно сказаться на параметры. Одним из таких нежелательных явлений может быть внутреннее газовыделение в металл-керамическом корпусе прибора. В таблицах 6.5 и 6.6 на примере 40 фоторезисторов, собранных с применением пленки ХГ-22, показано изменение параметров ФЧЭ в процессе сборки и хранения (выдержки) фоторезисторов типа ФС-2АН и ФС-9АН.

Таблица 6.5 – Изменение средних значений параметров ФР полученных в результате дополнительного осаждения стекла ХГ-22 [239]

№ партии	Число ФР	ФЧЭ до термообработки				ФЧЭ со слоем ХГ-22			
		$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс
1	8	0,30	15	5,7	210	7,5	18	3,3	23
2	4	0,20	23	2,6	410	2,7	20	2,5	51
3	5	0,16	25	2,0	530	4,7	21	1,9	44
4	8	0,20	26	1,3	400	2,6	34	1,6	61
5	10	0,16	18	2,5	940	6,0	43	1,6	87
6	5	0,16	19	2,1	450	8,4	19	2,5	30
№ партии	Число ФР	ФР собранные				ФР после выдержки 1 месяц			
		$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс
1	8	9,4	15	3,3	-	7,0	18	3,7	40
2	4	10	15	3,1	50	8,6	16	3,1	45
3	5	6,0	18	2,4	37	4,5	22	2,1	57
4	8	2,4	37	1,2	77	0,67	27	1,9	86
5	10	2,5	53	1,4	160	1,0	51	1,3	230
6	5	6,1	30	3,0	53	1,5	36	1,3	120

Таблица 6.6 – Изменение средних значений параметров ФР полученных в результате дополнительного осаждения стекла ХГ-22 [239]

Тип ФР	№ ФР	ФЧЭ до термообработки				ФЧЭ со слоем ХГ-22			
		$\overline{R_T^*}$ МОм/В	S^* $\frac{см^2}{Вм}$	$\Phi_n^* \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	τ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	S^* $\frac{см^2}{Вм}$	$\Phi_n^* \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	τ мкс
2АН	67	0,45	36	1,2	200	1,0	33	1,4	140
2АН	102	0,31	33	1,0	320	2,5	46	1,2	100
2АН	152	0,29	31	1,6	220	0,67	33	1,6	96
9АН	560-3	0,20	39	0,7	260	0,48	41	1,0	120
9АН	356-64	0,14	22	1,4	380	0,45	37	1,4	170
9АН	85-3	0,16	23	1,4	200	0,26	25	1,1	140
9АН	85-21	0,30	21	2,4	220	1,0	31	1,5	92
9АН с ХГ-22	8-58	0,18	17	2,3	760	2,0	52	0,93	140
9АН с ХГ-22	8-61	0,18	18	2,2	530	1,0	42	1,2	170
9АН с ХГ-22	95-37	0,16	33	1,0	380	0,91	40	1,3	79
9АН с ХГ-22	5-24	0,14	32	1,1	380	0,31	35	1,4	120
9АН с ХГ-22	5-16	0,29	27	2,1	760	2,5	64	1,1	120

Выводы по разделу

1. Представленные экспериментальные данные свидетельствуют, что по всем технологиям возможно устойчивое получение ФЧЭ с $\tau=100 \pm 10\%$ мкс и стабильными значениями S_0 и D^* .

2. Пренебрегая различием в значениях квантового выхода и толщины фоточувствительного слоя структур при разных технологиях, можно использовать формулу Р. Петрица (4.3), что $S_0 \sim \tau/p$, при условии, что p состоит по крайней мере из двух составляющих: $p = p_1 + p_2$, где p_1 – концентрация основных носителей (дырок) в объеме кристаллитов фоточувствительной пленки; $p_1 \cdot \tau_1 \cong (2 \div 3) \cdot 10^{27}$ (оже-рекомбинация), максимальное значение τ_1 не может превышать 20 мкс, а такая постоянная неприменима для большинства ОЭС; p_2 – концентрация свободных дырок, образовавшихся за счет электронов, «залипших» на акцепторных состояниях, минимальное значение $p_2 = (1 \div 3) \cdot 10^{15}$ см⁻³. Для оптимизации согласования ФР с ОЭС необходим баланс между концентрацией дырок в объеме кристаллитов слоя и количеством ловушек электронов на поверхности кристаллитов.

3. Воздействиями на уже готовые структуры ФЧЭ можно добиться существенного изменения параметров, однако, если низкоомные физические элементы легко подчиняются внешним воздействиям, изменяя сопротивление и постоянной времени релаксации, то у ФЧЭ, изготовленных химическим методом, изменение сопротивления и постоянной времени релаксации составляют лишь десятки процентов. Вероятно, это связано со сплошностью

покрытия поверхности кристаллитов химически связанными кислородосодержащими примесями (КСП), препятствующим газообмену поверхности кристаллитов с окружающей средой.

4. Необходимо отметить, что параметры, измеренные на установке К54.410 от АЧТ с температурой 300 °С или 500 К носят модельный характер, т.к. приборы, работающие в реальных условиях, например, в системах неконтактных взрывателей реально работают в условиях гораздо меньших потоках излучения (обычно источники излучения имеют температуру слабо отличающуюся от окружающей среды). В этом случае не следует ожидать увеличение чувствительности при одновременном уменьшении времени релаксации.

5. Ответственной за изменение параметров является кислородосодержащая примесь, введение которой направлено в первую очередь на компенсацию нежелательной проводимости *n*-типа, изначально присущей напыленным слоям. Введение кислородосодержащих летучих соединений (КСЛС) определяет согласование по частоте фоторезистора и ОЭС. В результате компенсации в объеме и на поверхности кристаллитов формируются структуры, обозначенные в [171] как кислородосодержащие примеси (КСП). После завершения процесса компенсации значение p_2 стабильно и не меняется при изменении внешней среды, т.е. не требует дополнительной защиты. Эта концентрация определяет минимальную наблюдаемую постоянную времени релаксации (после проведения дополнительных отжигов, выдержки в различных газах ФЧЭ).

6. Кроме химически связанного, в пленках может присутствовать несвязанный кислород (либо кислородосодержащие летучие соединения в виде радикалов O_2^- (получаемый при высокотемпературном отжиге структур) и OH^- – КСЛС). При физической адсорбции молекулу кислорода на поверхности удерживают силы Ван-дер-Ваальса, энергия связи которой составляет примерно 0,01 – 0,1 эВ. Эти соединения являются акцепторами и способны захватывать электроны (создают локальные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника), благодаря чему время жизни фотодырок возрастает и растет σ_0 . Именно концентрацию этого типа можно относительно легко регулировать путем нагрева, откачки и заполнения объема приборов инертными газами.

7. Можно предположить, что при дополнительном низкотемпературном (до 400 К) отжиге радикалы O_2^- безвозвратно покидают поверхность кристаллитов.

8. При восстановлении параметров ФЧЭ после долгого хранения на воздухе, либо наоборот, после интенсивной откачки при прогреве, необходим влажный воздух, а не чистый кислород. Мы связываем КСЛС не с призрачным «обратимым кислородом», а именно с

гидроокисью свинца – $Pb(OH)_2$, ответственной за возрастание времени релаксации (времени жизни дырок) до первоначального значения.

9. Для реализации контролируемого изменения параметров ФЧЭ необходимо во время технологического процесса обеспечить отсутствие контакта поверхности активированного ФЧЭ с воздухом, содержащим пары воды. Одним из вариантов защиты поверхности после нагрева до $400\div 420$ К – нанесение диэлектрического покрытия.

ВЫВОДЫ

1. Существующие технологии производства фоторезисторов для ОЭС обеспечивают примерно одинаковые значения основных параметров фоторезистов (фоточувствительность, обнаружительная способность).

2. Возможности управления параметрами ФЧЭ (сопротивлением, временем релаксации) путем воздействия внешними факторами у элементов зависит от метода изготовления и связано с газообменом с окружающей средой. Препятствием являются кислородосодержащие примеси (КСП), сплошность которых велика у ФЧЭ, полученных химическим низкотемпературным методом, а у физических ФЧЭ связана с количеством кислорода, внедряемого в структуру.

3. Необходимым условием увеличения фоточувствительности элементов является снижения темновой проводимости материала. С этой целью необходима перекомпенсация кристаллитов сульфида свинца, имеющих исходную проводимость n -типа, до смены знака проводимости. Это обеспечивается за счет внедрения в объем кристаллитов PbS молекул кислорода, создающих акцепторный уровень вблизи середины запрещенной зоны.

4. Согласование частотных свойств фоторезисторов с характеристиками ОЭС, для которых они разрабатываются, возможно путем формирования на поверхности кристаллитов PbS комплексов кислородосодержащих летучих соединений (КСЛС). Эти комплексы создают уровни прилипания вблизи дна зоны проводимости, на которые происходит захват свободных электронов из объема кристаллитов. Захват электронов снижает темп рекомбинации носителей заряда в кристаллитах, что приводит к возрастанию как эффективного времени жизни свободных носителей заряда – дырок, так и к росту их концентрации p_1 на величину p_2 . С другой стороны, одновременно с увеличением концентрации дырок эти комплексы приводят к росту постоянной времени релаксации (времени жизни носителей заряда). Поскольку чувствительность на низких частотах пропорциональна отношению времени жизни носителей к концентрации ($S_0 \sim \tau/p$), то их одновременный рост не изменяет величины этого параметра. В результате КСЛС позволяют нивелировать погрешности при компенсации n -типа проводимости в исходном PbS и переводе его в p -тип путем термообработки на воздухе или химической активации.

5. Концентрация p_2 определяется прежде всего площадью поверхности кристаллитов, зависящей от их размеров, а также плотностью их упаковки и наличием включений окислов свинца. Чем меньше размеры кристаллитов, тем выше влияние уровней прилипания и тем выше составляющая p_2 . В химических слоях, полученных низкотемпературными методами, размеры кристаллитов определяются нанослоем Pb(OH)₂, первично формируемым на диэлектрической

подложке. В слоях с высокотемпературным нагревом на воздухе – температурой, ее градиентом и давлением воздуха. Процесс адсорбции кислорода на поверхности кристаллитов при высокотемпературном отжиге и захват свободных электронов, очевидно, обеспечивается радикалом O_2^- , при низкотемпературных процессах – радикалом $(OH)^-$.

6. Темновая проводимость ФЧС определяется общей концентрацией дырок $p = p_1 + p_2$, а время релаксации фотопроводимости пропорциональна p_2 . Это дает возможность оптимизировать технологию ФЧЭ: для обеспечения быстродействия надо использовать физические слои, в которых легче регулировать концентрацию p_2 .

7. Процесс обезгаживания (удаления КСЛС) ФЧЭ является обратимым при соблюдении баланса давления воздуха и его влажности, что позволяет получать ФЧЭ с высокими значениями S_0 и D^* при $\tau=100\pm 30\%$ мкс.

8. Критичным для реализации контролируемого изменения параметров ФЧЭ является обеспечение во время технологического процесса отсутствия контакта поверхности активированного ФЧЭ с воздухом, содержащем пары воды. Показано, что изменение влажности атмосферы приводит к падению R_T и возрастанию шума, что связано с высокой гидрофильностью структуры ФЧЭ, однако, если пары вода не загрязнены, длительная осушка ФЧЭ приводит к восстановлению параметров. Одним из вариантов защиты поверхности после нагрева до 400÷420 К является нанесение диэлектрического покрытия.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана взаимосвязь между параметрами приборов и феноменологическими параметрами твердого тела, выявлены методы повышения рабочей частоты фоторезисторов при сохранении основных параметров и их стабилизации, т.е. задача работы была полностью выполнена.

В заключение хочу выразить глубокую благодарность моему научному руководителю Попову А.И. за всестороннюю помощь в работе над диссертацией. Благодарю Барина А.Д., Преснякова М.Ю., Комиссарова А.Л., Митасова П.В. за помощь в научной работе. Хочу также поблагодарить сотрудников ОАО «Швабе-Фотоэлектроникс» (ОАО «Московский завод «Сапфир»), а также Е.Р. Глобуса и Р.Д. Мухамедьярова за предоставленные образцы. Благодарю также всех преподавателей и сотрудников кафедры Электроники и наноэлектроники, оказавших мне помощь в работе над диссертацией, а также В.Н. Иванидзе и сотрудников ООО «ИнтерОПТИК» за бесценный опыт работы в производстве.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

- D^* – удельная обнаружительная способность ($\text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$) фотоприемника;
- $\Phi_{\text{п}}^*$ – удельный порог чувствительности ($\text{Вт} \cdot \text{Гц}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$) фотоприемника;
- $\Phi_{\text{э}}$ – действующее значение потока излучения (Вт);
- $P_u(f)$ – спектральная плотность мощности шума ($\text{В}^2 \cdot \text{Гц}^{-1}$),
- $I_{\text{фр}}$ – ток смещения фоторезистора;
- $U_{\text{фр}}$ – напряжение смещения на фоторезисторе;
- U_c – среднеквадратическое значение напряжения фотосигнала;
- U_u – среднеквадратическое значение напряжения шума;
- U_{uu}^* – удельное (приведенное) значение шума ($\text{см} / \text{Гц}^{1/2}$);
- S_U – интегральная чувствительность фотоприемника;
- S_0, S_{U_0} – значение чувствительности при малой частоте модуляции излучения;
- S_f, S_{U_f} – значение чувствительности при частоте модуляции излучения f ;
- $S_{U\lambda_{\text{max}}}$ – вольтовая чувствительность в максимуме спектральной чувствительности;
- S_U^*, S^* – удельное (приведенное) значение вольтовой чувствительности ($\text{см}^2 / \text{Вт}$);
- E_g – ширина запрещенной зоны объемного материала;
- Δf – эквивалентная полоса пропускания усилительного устройства;
- h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с или $4,1 \cdot 10^{-15}$ эВ·с)
- k – постоянная Больцмана ($8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К);
- N_a – концентрация акцепторов, см^{-3} ;
- N_d – концентрация доноров, см^{-3} ;
- N_t – концентрация уровней прилипания (ловушек);
- q – заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл);
- μ_n – подвижность электронов, $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$;
- μ_p – подвижность дырок, $\text{см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$;
- τ – постоянная времени релаксации фотопроводимости;
- τ_n – время жизни электронов;
- τ_p – время жизни дырок;

σ_{CB} – постоянная Стефана-Больцмана ($5,667 \cdot 10^{-12}$ Вт·см⁻²·К⁻⁴);

σ_T – темновая проводимость структуры;

R_n – сопротивление нагрузки;

R_T – темновое сопротивление (фоторезистора, фоточувствительного элемента);

R_T^* – приведенное значение темнового сопротивления (Ом/В);

d – толщина фоточувствительного слоя;

АЧТ – абсолютно черное тело;

ВАХ – вольт-амперная характеристика;

ГРШ – генерационно-рекомбинационный шум;

ИК – инфракрасный;

КСП – кислородосодержащие примеси;

КСЛС – кислородосодержащие летучие соединения;

НОВ – неконтактный оптический взрыватель;

ОЭС – оптико-электронная система;

СПМШ – спектральная плотность мощности шума;

ТГС – тепловая головка самонаведения;

ФП – фотоприемник;

ФР – фоторезистор;

ФЧЭ – фоточувствительный элемент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bielecki, Z., Chrzanowski, K. Six-band infrared pyrometer. 12th European Conference on Solid State Transducers and the 9th UK Conference on Sensors and their Applications. 1998. – V. 2. – P. 941-944.
2. Lee, A. Miniature PbS sensor for NIR spectroscopy [Text]. //SPIE. – 1998. – V. 3857. – P. 92 - 97.
3. Хадсон Р. Инфракрасные системы: Пер. с англ./ Под. ред. Н.В. Васильченко. [Текст]// М.:Мир. – 1972. – 536 с.
4. Криксунов Л.З., Усольцев И.Ф. Инфракрасные системы [Текст] //М.: Советское радио. 1968. – 320 с.
5. Bose, J.C. Detector for electrical disturbances, U. S. Patent 755,840 (Filed September 30, 1901. Issued March 29, 1904).
6. Case, T.W. Notes on the change of resistance of certain substances in light [Text]. // Physical Review. – 1917. – V. 9. – N. 4. – P. 305–310.
7. Грески, Г. О применении видимых и невидимых лучей в технике связи и безопасности движения [Текст]//УФН. – 1932. – Т. 12. – Вып. 2-3. – С. 1-214.
8. Lange, B. Über eine neue Art von Photozellen (2 Mitteilung) [Text]. //Physik. – 1930. – V. 31. – P. 964.
9. Lange, B. Über die spektrale Empfindlichkeit von Sperrschicht-Photozellen [Text]. //Naturwiss. – 1931. – V. 19. – Issue 23-25. – P. 525-530.
10. Смит, Р. Обнаружение и измерение инфракрасного излучения [Текст]/ Р. Смит, Ф. Джонс, Р. Чесмер // М.: Изд. Иностранная литература. – 1959./ Пер. с англ. В.И. Алексеева под ред. В.А. Фабриканта. 448 с.
11. Соминский, М.С. Фотосопротивления [Текст]/ М.С. Соминский //В кн. Полупроводники в науке и технике, отв. редактор Иоффе А.Ф., М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1957. – Т. 1. – С. 338-367.
12. Герлих, П. Фотоэлементы, их применение и свойства [Текст] // М.: Л.: Гостехиздат, 1948 – 256 с.
13. Bode, D.E. Briggs H.B., Johnson T.H., Talley R.M. Status of infrared detector development at Santa Barbara research center [Text].// Proc. IRIS. –1959. – V. 4. – P. 141-149.
14. Bode, D.E. Detecteurs aux Sels de Plomb [Text]/ D.E.Bode// J. Phys. Thin Films., eds. G. Hass and R.E. Thun, (Academic Press, New York, 1966). – V. 13. – P. 275-301. Перевод: Боде

Д.Б. Детекторы на основе солей свинца//Физика тонких пленок/ Пер. с англ. М.: «Мир» – 1968. – Т. 3. – С. 299-327.

15. Jamison J.A. Infrared technology: advances 1975-84, challengers 1985-94 [Text]. // J. Optical Engineering 1986. – V. 25. – N5. – P.688-697. *doi:10.1117/12.7973887*

16. Cashman R. J. Lead sulfide photoconductive cells for sounder production [Text] //J. Soc. Motion Picture Engineers. – 1947. – b. V. 49. – P. 342-348.

17. Cashman R.J. Development of photoconductive cells for optical communication [Text]// Proc. IRIS. – 1958. – V. 3. – P.184-192.

18. Cashman R.J. Film-type infrared photoconductors. [Text]/ Proc. IRE. – 1959. – V. 47. – №9. – P.1471-1475.

19. Elliott A. Electronics and their application in Industry and Research. Edited by Bernard Lovell, London, the Pilot Press Ltd., 1947. (Chapt. III. Recent advances in photo-cells for the infra-red, by A. Eliott.) [Text] / The Pilot Press, London, 1947. (Имеется перевод: Эллиот, А. Последние успехи в разработке фотоэлементов для инфракрасного света.//УФН. – 1948. – Т.36. – №1. – С. 83-104.

20. Johnson, T.H. Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe [Text]/T.H. Johnson// J. Proc. SPIE. – 1984. – V. 443. – P. 60-94.

21. Bode D.E., Bratt P.B. Multielement infrared detector array technology at the Santa Barbara center [Text]// SPIE. Modern utilization of Infrared technology II. –1976. – V.95. – P. 124-137.

22. Sosnowski, L. Photovoltaic effects exhibited in high-resistance semiconducting films [Text]//J. Nature. – 1946. – V. 158. – P. 28-34.

23. Sosnowski, L. Excess-defect semiconductor contacts [Text]// Phys. Rev. – 1947. – V. 72. – P. 641-647.

24. Sosnowski, L. Lead sulfide photoconductive cells [Text]/ L. Sosnowski, J. Starkiewicz, O. Simpson // J. Nature. – 1947. – V. 159. – P. 818-819.

25. Sosnowski, L Occurrence of random photovoltaic barriers in photoconductive layers [Text]. / L. Sosnowski, B.W. Soole, J. Starkiewicz [Text] // J. Nature. – 1947. – V. 160. – P. 471-472.

26. Arnquist W.N. Survey of early infrared developments. [Text] // Proc. IRE. – 1959. – V. 47. – P. 1420–1430.

27. Moss T.S. Lead salt-photoconductors [Text] //Proc. IRE. – 1955. – V. 43. – №11. – P. 1869-1881.

28. Материалы используемые в полупроводниковых приборах [Текст] / Под ред. К. Хагарта; Пер. с англ. под ред. В.П. Жузе -М.: Мир. – 1968. – 349с.
29. Равич, Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS [Текст] / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов // М.: «Наука» . – 1968. – 383 с.
30. Moss T.S. Photoelectromagnetic and photoconductive effect in lead sulphide single crystals [Text]. // Proc. Phys. Soc. – 1953. – V. B66. – N 12. – P. 993-1002.
31. Барышев, Н.С. Свойства и применение узкозонных полупроводников [Текст]/ Н.С. Барышев// Казань, УНИПРЕСС. – 2000. – 434 с.
32. Scanlon W.W. Intrinsic optical absorption and the radiative recombination lifetime in PbS [Text] //Phys. Rev. – 1958. – V. 109. – P. 47-50.
33. Scanlon W.W. Recent advances in optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys [Text] // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. –V. 8. – N2. – P. 423-428.
34. Zemel, J.N. Electrical and optical properties of epitaxial films of PbS, PbSe and PbTe [Text]/ J.N. Zemel, J.D. Jensen, R.B. Schoolar// J. Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – N 1A. – P. A330-342.
35. Курбатов Л.Н. К 50-летию НПО “Орион” (НИИ-801 – НИИ прикладной физики – ГП НПО “Орион”). [Текст] // ВОТ. – 1996. – Сер. 11. – Вып. 3(150)-4(151) . – С. 3-12.
36. http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ed/AIM9M_Sidewinder_p1220807.jpg
37. Коломиец Б.Т. Частотная характеристика фотосопротивлений из сернистого свинца [Текст] // ЖТФ. – 1948. – Т. 18. – Вып. 1. – С. 1456-1462.
38. Коломиец Б.Т. Фотосопротивления. [Текст] //Электричество. – 1949. – №3. –57 с.
39. Коломиец Б.Т. Характеристики и свойства фотосопротивлений из сернистого свинца. [Текст] // ЖТФ. – 1951. – Т. 21. – Вып. 1. – С. 3.
40. Коломиец Б.Т. Промышленные типы фотосопротивлений. [Текст] //Электричество. – 1951. – №11. – С. 44.
41. Коломиец, Б.Т. О механизме фотопроводимости и проводимости в слоях сернистого свинца [Текст] / Б.Т. Коломиец //Изв. АН СССР. – Сер. Физ. – 1952. – Т. 16. – №1. – С. 70-80.
42. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках [Текст]. //М.: ГИФМЛ. –1963. – 496 с.
43. Горячев А.И., Юматов К.А. Исследование шума сернисто-свинцовых сопротивлений [Текст] //Радиотехника и электроника. – 1956. – Т.1. – №12. – С.1503-1514.

44. Буткевич, В.Г. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца [Текст]/В.Г. Буткевич, В. Д. Бочков, Е. Р. Глобус // Прикладная физика. – 2001. – № 6.1. – С. 66-112.
45. Мирошникова И.Н. Фотоэлектрические приемники ИК-излучения: история разработки [Текст]/Известия академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. – 2014. – №2. – С. 14-23.
46. Неустроев, Л.Н. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. Модель, проводимость и эффект Холла [Текст] / Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов //ФТП. – 1986. – Т.20. – № 1. – С. 59-65.
47. Атакулов Ш.Б., Неустроев Л.Н., Осипов В.В. К теории эффекта Холла в поликристаллических пленках сернистого свинца [Текст] // ФТП. – 1984. – Т. 18. – №12. – С. 2235-2237.
48. Атакулов, Ш.Б. Об эффекте Холла в сетке инверсионных каналов в поликристаллических пленках типа PbS [Текст] / Ш.Б. Атакулов // ФТП. – 1987. – Т. 21. – №3. – С. 554-556.
49. Неустроев Л.Н. К теории эффекта Холла в сетке инверсионных каналов [Текст]/ФТП. – 1988. – Т. 22. – №4. – С. 773-774.
50. <http://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&aId=42203>
51. Schoolar R.B., Dixon J.R. Optical constants of lead sulfide in the fundamental absorption edge region [Text]. // Phys. Rev. – 1965. – V. A137. – P. 667-670.
52. Kothial G. P., Ghosh B. On conductivity in lead chalcogenides. [Text]. //Prog. Crystal. Growth Charact. – 1990. – V. 20 – P. 313-332.
53. AL-Ameen A.F. Optical properties of CdS and PbS thin films and their Mixtures [Text]. M.SC., Thesis University of Baghdad, 1996.
54. Pentia, E. Chemically prepared nanocrystalline PbS thin films [Text]. / E. Pentia [et al.] // J. of optoelectronic and advanced materials. – 2001. – V. 3. – № 2. – P. 525-530.
55. Spencer, H.E. Effect of thickness of thin films of lead sulfide on the spectral response of photoconductivity [Text]/ Spencer H.E.// J. Phys. Rev. – 1959. – V. 113. – N6. – P. 1417-1420.
56. Эфрос, Ал.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре [Текст]/ Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос // ФТП –1982. – Т. 16. – № 7. – С. 1209-1214.
57. Атакулов, Ш.Б. О перколяционной проводимости фоточувствительных химически осажденных слоев сернистого свинца [Текст]/ Ш.Б. Атакулов, К.Э. Онаркулов // ФТП. – 1985. – Т. 19. – №7. – С. 1324-1326.

58. Вайткус, Ю.Ю. К вопросу о механизме фотопроводимости поликристаллических пленок теллурида свинца [Текст]/ Вайткус, М.П. Микалкявичюс, Я.Ю. Синюс, К.К. Тумкявичюс. //Депонировано в ЛитНИИТИ, 1987.06.12. – № 1909-ЛИ. – 31 с.
59. Волков, Б.А. Перестройка дефектов и долговременные релаксации неравновесных носителей в узкозонных полупроводниках [Текст]. / Б.А. Волков, В.В. Осипов, О.А. Панкратов // ФТП 1980. – Т. 14. – № 7. – С. 1387-1389.
60. Petritz, R.L. Theory of photoconductivity in semiconductor films [Text]/ R.L. Petritz // J. Phys. Rev. – 1956. – V. 104. – N6. – P. 1508-1516.
61. Неустроев, Л.Н. Физические процессы в фоточувствительных поликристаллических пленках халькогенидов свинца [Текст] /Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов //Микроэлектроника. – 1988. – Т.17. – № 5. – С. 399-416.
62. Неустроев, Л.Н. О механизме протекания тока и фототока в поликристаллах PbS [Текст] /Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов //ФТП. – 1984. – Т.18. – Вып.2. – С. 359-361.
63. Неустроев, Л.Н. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. II Фотопроводимость. [Текст] /Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов //ФТП. – 1986. – Т.20. – Вып.1. – С. 66-72.
64. Маняхин, Ф.И. Особенности физической структуры фоточувствительных пленок сульфида свинца и влияние пространственного распределения радиационных дефектов на их характеристики: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. Наук: 01.04.10 [Текст]/ Маняхин Федор Иванович. – М.,: 1987. МИСИиС, 26 с.
65. Ковалев, А.Н. Свойства и механизм фотопроводимости поликристаллических слоев сульфида свинца. [Текст]/ А.Н. Ковалев, Ф.И. Маняхин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – №2. – С. 117-126.
66. Филачев, А.М. Твердотельная фотоэлектроника. Фоторезисторы и фотоприемные устройства [Текст] / А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко // М.: Физматкнига. – 2012. – 368 с.
67. Неустроев, Л.Н. О фотоэлектрических свойствах мелкозернистых поликристаллических пленок сульфидов свинца [Текст] /Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов // Поверхность. – 1986. – №4. – С. 94-98.
68. Ling, C.H. Electron and hole quasi-fermi levels in the vicinity of a grain boundary under uniform illumination: An approximate method of computation [Text]/ Ling C.H., Kwok C.Y. //Solid. St. Electron. – 1985. – V. 28. – N7. – P. 653-658.
69. Маняхин Ф.И. Особенности распределения заряженных центров в области пространственного заряда оптоэлектронных структур при формировании термополевых и

радиационных воздействиях. [Текст] Автореф. дисс. на соискание ученой степени д. ф.-м. н. М.: МИСИиС, 1998. 40 с.

70. Ковалев, А.Н. Профиль распределения компонентов в приповерхностном слое поликристаллических пленок сульфидов свинца [Текст]/А.Н. Ковалев, Ф.И. Маняхин, Ю.П. Пархоменко, О.Д. Меньшиков //Поверхность. – 1987. – №11. – С. 90-95.

71. Ковалев, А.Н. Кинетика сублимации, особенности дефектообразования и формирования свойств соединений АІVВVI на примере халькогенидов свинца [Текст]: автореф. дисс... доктора физ.-мат. наук: 01.04.10/ Ковалев Алексей Николаевич. – М.: МИСИС, 1988. – 40 с.

72. Верцнер, В.Н. Образование окислов в сернистосвинцовых слоях и фотосопротивлениях [Текст] / В.Н. Верцнер, Н.А. Кельнер, А.М. Соловьев // Кристаллография. – 1957. – Т. 2. – Вып. 4. – С. 497-502.

73. Рывкин, С.М. Комплексное исследование влияния кислорода на электрические и фотоэлектрические свойства сернисто-свинцовых фотосопротивлений [Текст] / С.М. Рывкин //ЖТФ. – 1952. – Т. 22. – Вып. 12. – С. 1930-1944.

74. Иконникова О.Г., Неустроев Л.Н., Осипов В.В. Теория фоторезисторов на основе узкозонных полупроводников с инверсным изгибом зон у поверхности. [Текст] //Микроэлектроника. – 1983. – Т.12. – № 5. – С. 412-420.

75. Petritz R.L. Theory of an experiment for measuring the mobility and density of carriers in the space-charge region of a semiconductor surface [Text]. //Phys. Rev. – 1958. – V. 110. – N 6. – P. 1254-1262.

76. Бьюб, Р. Фотопроводимость твердых тел [Текст]/ Р. Бьюб// Пер. с англ./ Под ред. Т.М. Лившица. – М.: ИЛ. – 1962. – 558 с.

77. Pick, H. Herstellung spiegelunder Niedersch läge durch chemische reactionen [Text] /H. Pick // Ztschr. Phys. – 1949. – В. 126. – № 1. – S. 12-19.

78. Барышев, Н.С. Фотоэлектрические свойства искусственных монокристаллов PbS [Текст]/ Н.С. Барышев, И.С. Аверьянов // ФТТ. – 1962. – Т. 4. – В. 6. – С. 1525-1528.

79. Извозчиков, Б.В. К вопросу о механизме рекомбинации в фоточувствительных слоях группы PbS [Текст]/ Извозчиков Б.В., Таксами И.А.//В кн. Физика электронно-дырочных переходов и полупроводниковых приборов. М. –Л. . – 1969. – С. 267-271.

80. Волькенштейн, Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции [Текст]. М., Наука. – 1987. – 432 с.

81. Ghamsari, M.S. The influence of hydrazine hydrate in the preparation of lead sulfide thin film [Text] / M.S. Ghamsari, M. H. Araghi // Iranian Journal of Science and Technology. – 2005. – № 29. – C. 151-162.
82. Bruckmann, G. Darstellung und Eigenschaften dünner bleisulfid Schichten unter besonderer Berücksichtigung ihrer Detektorwirkung [Text] / G. Bruckmann // Kolloid Zeitschrift. – 1933. – B. 61. – № 1.-S. 1-11.
83. Kruzek, V. The Development of Infra-Red Technique in Germany [Text] / V. Kruzek, V. Vand // Electronic Eng. – 1946. – V. 18. – P. 316-324.
84. Kunze, O. A. The influence of sulfoxylate on the photoconductivity of chemically deposited lead sulfide layers [Text] / O. A. Kunze, O.G. Malan, P.A. Buger, K. Fink // Z. Naturforsch. – 1971. – 26B. – P. 8-11.
85. Bloem, J. Defects in Crystalline Solids. Reports of the Conference on *Defects in Crystalline Solids* (Tagung Bristol 1954). [Text] / J. Bloem, F.A. Kröger, H.J. Vink // The Physical Society, London. – 1955. – P. 273-275.
86. Kicinski, F. The preparation of photoconductive cells by chemical deposition of lead sulphide [Text] / F. Kicinski // Chem. Ind. – 1948. – V. 17. – № 2. – P. 54-57.
87. Mahlman G.W. Photoconductivity of lead sulfide films [Text] // Phys. Rev. – 1956. – V. 103. – № 6. – P. 1619-1630.
88. Davis, J.L. Ge Epitaxial-PbS heterojunctions [Text] / J.L. Davis, M.K. Norr // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37. – P. 1670-1671.
89. Davis J.L., Greene R.F. Interpretation of Hall effect data in PbS polycrystalline films [Text] // J. Appl. Phys. 1967, V. 11, P. 227.
90. Рогальский А. Инфракрасные детекторы [Текст]: Пер. с англ./Под ред. А.В. Войцеховского. – Новосибирск, 2003. – 636 с.
91. Mahlman G.W., Nottingham W.B., Slater J.C., Proceedings of the Conference on Photoconductivity, Atlantic City, November 4-6, 1954, edited by R. G. Breckenridge et al. John Wiley & Sons, New York, 1956. 489 p.
92. Barote, M.A. Characterization and photoelectrochemical properties of chemical bath deposited n-PbS thin films [Text] / M.A. Barote, A.A. Yadav, T.V. Chavan, E.U. Masumdar // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2011. – V. 6. – N 3. – P. 979 – 990.
93. Gadave, K. M. Chemically deposited PbS from an acidic bath [Text]. / K. M. Gadave, S. A. Jodgudri, C .D. Lokhande // Thin Solid Films. – 1994. – V. 245. – P. 7-9.

94. Pentia, E. Bi influence on growth and physical properties of chemical deposited PbS films. [Text] / E. Pentia, L. Pintilie, T. Botila, I. Pintilie, A. Chaparro, C. Maffiotte, //Thin Solid Films. – 2003. – V. 434. – P. 162 -170.
95. Larramendi, T.V. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films [Text] / T. V. Larramendi ., Calzadilla, O., Gonzalez-Arias, A., Hernandez, E. & Ruiz-Garcia, J.// Thin Solid Films. – 2001. – V. 389. – P. 301-306.
96. Pop, I. The study of lead sulfide films: the behavior at low-temperature thermal treatment [Text]. / Pop I., Ionescu V., Nascu C. Vomir, V., Grecu, R. and Indrea, E. // J. Thin Solid Films. – 1996. – V. 283. – P. 119-223.
97. Basu, P.K. Preparation and characterization of chemically deposited lead sulphide thin films [Text]. / P.K. Basu, T.K. Chaudhuri, K.C. Nandi K.C., Saraswat, R.S., Acharya, H.N. // J. Materials Science. – 1990. – V. 25. – P. 4014-4017.
98. Blount, G.H. Variation of the properties of chemically deposited lead sulfide film with the use of an oxidant [Text]/G.H. Blount, P.J. Schreiber, D.K. Smith, R.T. Yamada // J. Appl. Phys. Letters. –1973. V. 44. –N3. –P. 978-981.
99. Blount, G.H. Photoconductive properties of chemically deposited PbS with dielectric overcoatings [Text]/ G.H. Blount, M.K. Preis, R.T. Yamada, R.H. Bube [Text]// J. Appl. Phys. Letters. – 1975. – V. 46. – N8. – P. 3489-3499.
100. Nascu, C. The study of PbS films: Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films [Text]/ Nascu, C., Vomir, V., Pop, I., Ionescu,V. and Grecu, R. // Mater. Sei. Eng. – 1996. – V. 41. – P. 235-240.
101. Norr, M. K. The lead salt-thiourea reaction [Text] / M. K. Norr // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 65. – № 7. – P.1278-1279.
102. Пономаренко, В. П. Инфракрасная техника и электронная оптика. Становление научных направлений (1946-2006) [Текст]/ В.П. Пономаренко, А.М. Филадчев// М. Физматкнига, 2006. – 336 с.
103. Китаев, Г.А. Условия химического осаждения зеркальных пленок сульфида свинца [Текст]/ Г.А. Китаев, Г.М. Фофанов, А.Б. Лундин // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. – № 3. – С. 473-478.
104. Китаев, Г. А. Окисление химически осажденного сульфида свинца [Текст] / Г. А. Китаев [и др.] // Известия РАН. Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29. – №7. – С. 1017-1018.
105. Мухамедьяров, Р.Д. Исследование кинетики роста поликристаллических пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ при химическом осаждении из водного раствора [Текст] / Р.Д. Мухамедьяров, Г.А.

Китаев, В.М. Маркова, // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – № 10. – С. 1739-1741.

106. Гудаев, О.А. Локальная неоднородность фоточувствительности химически осажденных слоев PbS [Текст] / О.А. Гудаев, Э.Э. Пауль, А.Н. Седельников //Автометрия. – 1989. – №5. – С. 118-119.

107. Gudaev, O.A. The percolation conductivity and characteristic scale of potential inhomogeneity in polycrystalline films [Text] / O.A. Gudaev, V.K. Malinovsky, E.E. Paul, V.A. Treshikin // Solid State Coramun. – 1989. – N.12. – N8. – P. 791-794.

108. Gudaev, O.A. The influence of photoexcitation level on the process of charge transfer in polycrystalline PbS films [Text]/ O.A. Gudaev, V.K. Malinovsky and E.E. Paul //Thin Sol. Films. – 1991. – V.198. – P. 35-41.

109. Гудаев, О.А. Природа шума $1/f^a$ в тонкопленочных фоторезисторах PbS/ О.А. Гудаев, Э.Э. Пауль //Автометрия. – 1992. – №5. – С. 67-72.

110. Гудаев, О.А. Оптические свойства химически осажденных поликристаллических пленок/ О.А. Гудаев, В.А. Трешихин //Автометрия. – 1993. – №4. – С. 63-65.

111. Гудаев О.А., Трешихин В.А. Низкотемпературный отжиг и физические свойства фоточувствительных пленок [Текст]/ О.А. Гудаев, В.А. Трешихин //Автометрия. – 1992. – №5. – С. 19-22.

112. Гудаев, О.А. Влияние поверхностной рекомбинации на параметры пленочных фотоприемников PbS / О.А. Гудаев, Э.Э. Пауль //Автометрия. –1994. –№4. – С. 14-18.

113. Гудаев, О.А. Перенос и рекомбинация носителей заряда в фоточувствительных слоях PbS [Текст]/ О.А. Гудаев, В.К. Малиновский, Э.Э. Пауль//Автометрия. – 1994. – №4. – С. 3-21.

114. Nair, P.K. Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications [Text]/ P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernandez and M. Ocampo // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1989. – V. 22. – P. 829-836.

115. Lokhande C.D. Chemical deposition of metal chalcogenide thin films [Text]// Mater. Chem. Phys. – 1991. – V. 27. – P. 1-43.

116. Nair, P.K. Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques [Text]/ P.K. Nair, V.M. Garcia, A.B. Hernandez, M.T.S. Nair // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1991. – V. 24. – P. 1466-1472.

117. Najdoski, M. Optical properties of thin solid films of lead sulfide [Text] / M. Najdoski, B. Minceva-Sukarova, A. Drate et.al // J. Molecular Structure. – 1995. – V. 349. – P. 85-88.

118. Nascu, C. The study of lead sulfide films. II. Lead sulfide films obtained by chemical deposition. [Text]/ C. Nascu, V. Vomir, V. Ionescu, L. Pop.//Rev. roum. chem. – 1995. – V.40. – N2. – P.127-140
119. Fainer, N.I. Growth of PbS and CdS thin films by low-pressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates. [Text]/ N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Y.M. Romyantsev, E.G. Salman, F.A. Kuznetsov // J. Thin Solid Films. – 1996. – V.280. – P. 16-19.
120. Pop, I. Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition [Text]/ I. Pop, C. Nascu, V. Ionescu, E. Indrea, and I. Bratu // J. Thin Solid Films. –1997. – V. 307. – P. 240-244.
121. Nair, P.K. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications [Text.] / P.K. Nair [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – V. 52. – P. 313-344.
122. Ortuno-Lopez, M.B. Impedance spectroscopy studies on chemically deposited CdS and PbS polycrystalline films [Text]/ M.B. Ortuno-Lopez, J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, E. Prokhorov, J. Gonzalez-Hernandez //J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – V.63. – P. 665-668.
123. Pentia, E. Field effect controlled photoresistors based on chemically deposited PbS films [Text]/E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, I. Pintilie// J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. –2002. –V.692 © Materials Research Society. –P. 441-446.
124. Patil, R.S. Characterization of chemically deposited nanocrystalline PbS thin films [Text]/R.S. Patil, H.M. Pathan , T.P. Gujar, C.D. Lokhande //J Mater Sci. – 2006. – 41:5723-5725
125. Rivera-Nieblas, J.O. Resistance and resistivities of PbS thin films using polienthyleneimine by chemical bath deposition [Text]/J.O. Rivera-Nieblas, J. Alvarado- Rivera, M.C. Acosta-Enriquez, R. Ochoa-Landin, F.J. Espinoza-Beltran [et al.]// J. Chalcogenide Letters. – 2013. – V. 10. – N. 9. – P. 349 – 358.
126. Ryerson, R.J. “Ultraviolet-flash” effect in chemically deposited PbS layers [Text]/ R.J. Ryerson, R.H. Bube //J. Appl. Phys. – 1970. – V. 41. – P. 5355-5358.
127. Zemel, J.N. Surface properties of PbS photoconductors [Text]/ Zemel J.N., Varela J.O. // J. Chem. Phys. – 1960. – V.14. – P. 142-149.
128. Коломиец Б.Т., Ларичев В.Н. К вопросу о механизме проводимости и фотопроводимости в поликристаллических слоях полупроводников группы PbS [Текст] //ЖТФ. – 1958. – Т.28. – В.6. – С.1358-1362.
129. Рывкин С.М., Малахов Л.Н. Влияние кислорода на проводимость и фотопроводимость PbS –фотосопротивлений [Текст]//ДАН СССР. – 1952. – Т. 850. – С. 765-772.

130. О роли поверхностного окисла в фоточувствительности поликристаллических пленок сульфида свинца [Текст]/ В.Г. Буткевич, И.А. Дрозд, О.Р. Ниязова, А.М. Сусова.// ФТП. – 1976. – Т. 10. – Вып. 8. – С. 1528-1531.
131. Курбатов, Л. Н. Очерк истории приемников инфракрасного излучения на основе халькогенидов свинца [Текст] /Л.Н. Курбатов // Вопросы оборонной техники. Сер. 11. – 1995. – 3(146)-4 (147). – С. 3-32.
132. Пономаренко, В. П. Фотоприемники и фотоприемные модули нового поколения (к 55-летию НИИ-801 – НПО «Орион») [Текст] / В. П. Пономаренко, А. М. Филачев // Прикладная физика. – 2001. – № 6. – С. 20-38.
133. Зарифьянц, Ю.А. Распределение центров фоточувствительности в напыленных пленках PbS [Текст] / Ю.А. Зарифьянц, Ю.В. Попик // Физика полупроводников. – 1969. – Т. 9. – Вып. 3. – С. 456-458.
134. Зарифьянц, Ю.А. О природе центров фоточувствительности в физических слоях PbS [Текст] / Ю.А. Зарифьянц, Ю.В. Попик // ФТП. – 1969. – Т. 3. – №3. – С. 458-460.
135. Зарифьянц, Ю.А. Роль поверхностных комплексов в фоточувствительности физических слоев PbS [Текст]./ Ю.А. Зарифьянц, В.В. Курылев // ФТП. – 1973. – Т. 7. – №3. – С. 598-600.
136. Земел Дж. Н. Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственные соединений [Текст] //В кн. Поверхностные свойства твердых тел. Под ред. М. Грина. Перевод с англ. под ред. проф. В.Ф. Киселева. М. изд. «Мир» . – 1972. – 432 с.
137. Быкова Т.Т. Фотопроводимость и поверхностная фотоэдс эпитаксиальных слоев сернистого свинца [Текст] //ФТТ. – 1966. – Т. 8. – №3. – С. 952-957.
138. Lawson, W.D. Oxygen-Free single crystals of lead telluride, selenide and sulfide [Text]//Appl. Phys. – 1952. – V. 23. – P. 495-496 doi: 10.1063/1.
139. Аверьянов, И.С. Некоторые данные по получению монокристаллов сернистого свинца [Текст]/И.С. Аверьянов, Н.С. Барышев, В.Г. Бару, Г.И. Юдина// ФТТ. – 1962. – Т. 4. – Вып. 9. – С. 2349-2354.
140. Davis, J.L. Photoconductivity in p-type single-crystal PbS films [Text]/ J.L. Davis, H.R. Riedl, R.B. Schoolar // Appl. Phys. Letters. – 1967. –V. 10. – N 5. – P. 155-157.
141. Schoolar R.B. Epitaxial lead sulfide photovoltaic cells and photoconductive films [Text]// Appl. Phys. – 1970. – V. 16. – N 11. – P. 446-448.
142. Riedl, H.R. Photosensitivity in monocrystalline PbS films [Text]/ H.R. Riedl, R.B. Schoolar [Text]// Appl. Phys. Letters. – 1968. – V. 12. – N 9. – P. 285-287.

143. Duh, K.Y. Properties of PbS epitaxial films grown by a hat well method [Text]/ K.Y. Duh, J.N. Zemel // *Thin Solid Films*. – 1975. – V.26. – №1. – P. 165-179.
144. Mitchell, D. Magneto-Optical Band Studies of Epitaxial PbS, PbSe, and PbTe [Text]/ D. Mitchell, F. Palik, and J. Zemel, // in *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. Paris*. – 1964. – P. 325-333.
145. Gibson, A.F. The absorption spectra of single crystals of lead sulphide, selenide and telluride [Text]/*Proc. Phys. Soc. Lond.* – 1952. – V. B 65. – P. 378–387.
146. Richard, J. Epitaxial lead sulfide photovoltaic cells and photoconductive films [Text]/ J. Richard, R.B. Schoolar // *Applied Physics letters*. – 1970. – V. 16. – № 11. – P. 446-449.
147. Vertegel, A.A Epitaxial electrodeposition of lead sulfide on (100) oriented single-crystal growth. [Text]/ A.A. Vertegel, M.G. Shumsky, J.A. Switzer // *Angev. Chem. Int. Eng.* – 1999. – V. 38. – P. 3169-3171.
148. Wang, C. A room temperature chemical route to nanocrystalline PbS semiconductor [Text]/ C. Wang, W.X. Zhang, X.F. Qian et.al // *Mater. Lett.* – 1999. – V. 40. – P. 255-258.
149. Аверин, И.А. Исследование свойств эпитаксиальных слоев твердых растворов на основе сульфида свинца [Текст]/ И.А. Аверин, Ю.Н. Блохин, О.Ф. Луцкая // *Изв. ЛЭТИ*. –1986. – Вып. 365: Материалы и элементы оптоэлектроники. – С. 47-51.
150. Аверин, И.А. Исследование условий получения эпитаксиальных структур на основе сульфида свинца и твердых растворов сульфид свинца - селенид свинца [Текст]: дис.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10/ Аверин, Игорь Александрович. Ленинградский электротехнический институт им. В.И. Ульянова (Ленина). – Л., 1985. – 192 с.
151. Левченко, В.И. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства эпитаксиальных пленок сульфида свинца [Текст]/ В.И. Левченко, Л.И. Постнова // *Неорганические материалы*. – 1996. – Т. 32(9) . – С.1066-1068.
152. Мальцев, Ю.В. Электрические и оптические исследования PbS [Текст]/ Ю.В. Мальцев, Е.Д. Ненсберг, А.В. Петров и др. // *ФТТ*. – 1966. – Т.8. – № 7. – С. 2154-2162.
153. Мосс, Т.С. Современные приемники инфракрасного излучения [Текст] / Т.С. Мосс // *Успехи физических наук*. – 1962. – Вып. 1. – С. 93-121).
154. Moss T.S. Optical properties of semiconductors [Text]// London, Butterworths Scientific Publications, London. – 1959. – 279 p.
155. Lummis, F.L. Noise, time constant, and Hall studies on lead sulfide photoconductive films [Text]/ F.L. Lummis, R.L. Petritz // *Physical Review*. – 1957. – V. 105. – №2. P. 502-508.
156. Ван дер Зил А. Флуктуационные явления в полупроводниках: Пер. с англ. [Текст]/ Под ред. Ф.В. Бункина. - М.: ИЛ. – 1961. – 232 с.

157. Физика и техника инфракрасного излучения [Текст]/ Дж. Э. Джемисон, Р.Х. Мак-Фи, Дж.Н. Плас и др./ Пер. с англ. -М.: Сов. Радио. – 1965. – 642 с.
158. Burstein, E. Background limited infrared detection [Text]/ E. Burstein, G.S. Picus // paper presented at IRIS Meeting, Feb. 3, 1958
159. Jones R.C. A new classification system for radiation detectors [Text]// J. Opt. Soc. Am. – 1949. – V. 39. – P.344-356.
160. Патли Е. Сульфид, селенид и теллурид свинца В кн. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах/ Под ред. К. Хогарта, перевод с англ. под ред. В.П. Жузе, [Текст]// М.: Изд. «Мир». 1968. – 350 с.
161. Gibson A.F. The sensitivity and response time of lead sulphide photoconductive cells [Text]// Proc. Phys. Soc. – 1951. – V. B64. – N12. – P. 603-614.
162. Rose, A. Concepts in photoconductivity and allied problems. [Text] Interscience publishers a division of J. Wiley and Sons, NY-London. – 1963. (Имеется перевод: Роуз, А. Основы теории фотопроводимости [Текст]/ А. Роуз // Пер. с англ. Рогачева А.А. и Хансеевара Р.Ю. Под редакцией Рывкина С.М. М: Изд. Мир. – 1966. – 192 с.)
163. Moss T.S. Photoconductivity in the elements [Text]// Academic Press, Inc., New York. – 1952. – P. 1-51.
164. Jones, R.C. On the relation between the speed of response and the detectivity of lead sulfide photoconductive cells [Text]// J. Opt. Soc. Amer. – 1953b. – V. 43. – P. 1008.
165. Мирошникова, И.Н. Влияние адсорбированного кислорода на характеристики ФЧЭ на основе PbS [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 27-28 ноября 2007 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2008. – С. 126-131.
166. Мирошникова, И.Н. Исследование эффективного времени жизни фоточувствительных пленок на основе Pb-S-O [Текст]/ И.Н. Мирошникова, Л.А. Ильинова, Б.Н. Мирошников// Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 28-30 ноября 2011 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2012. – С. 146-149.
167. Мирошникова, И.Н. Шумы фоторезисторов на основе PbS: что осталось неизученным [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 27-28 ноября 2007 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2008. – С. 115-120.

168. Соколик, С.А. Совершенствование установки для исследования низкочастотного шума полупроводниковых приборов и структур [Текст]/С.А. Соколик, А.М. Гуляев, И.Н. Мирошникова //Измерительная техника. – 1997. – №1. – С. 61-65.

169. Мирошникова, И.Н. Спектральные характеристики фоторезистивных структур на основе PbS [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 23-25 ноября 2009 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2010. – С. 269-278.

170. Мирошникова, И.Н. Вакуумные фоторезисторы на основе PbS: морфология и характеристики [Текст]/И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников, А.И. Попов, М.Ю. Пресняков//Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. – 2015 – Вып. 1 (157). С. 33-40.

171. Буткевич, В.Г. Управление характеристиками химически осажденных пленок сернистого свинца [Текст]/ В.Г. Буткевич, Е.Р. Глобус, Л.Н. Залевская// Прикладная физика. – 1999. – №2. – С. 52-56.

172. Аксененко М.Д., Красовский Е.А. Фоторезисторы. М.: Советское радио, 1973, 56 с.

173. Мирошникова, И.Н. Фотоэлектрические параметры ФР на основе Pb-O-S [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников// Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 29 ноября – 1 декабря 2010 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2011. – С. 180-183.

174. Мирошников, Б.Н. Изменение параметров фоточувствительных элементов [Текст] /Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 26-27 ноября 2013 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2014. – С. 139-141.

175. Мирошников, Б.Н. Время релаксации фотопроводимости в поликристаллических фоторезисторах на основе PbS [Текст]/Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 26-27 ноября 2014 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2015. – С. 97-105.

176. Комиссаров, А.Л. Спектральные и шумовые характеристики фоторезисторов на основе сульфида свинца [Текст]/А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников // Вестник МЭИ. – 2010. – №4. – С. 57-62.

177. Мирошникова, И.Н. Морфология и спектральная плотность мощности шума фоторезисторов на основе PbS [Текст]/И.Н. Мирошникова, Н.Д. Васильева, Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 25-27 ноября 2008 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2009. – С. 148-150.
178. Баринов, А.Д. Спектральные характеристики и морфология фоточувствительных слоев на основе PbS [Текст]/ А.Д. Баринов, Х.С.Н. Мохаммед, Б.Н. Мирошников // Тезисы докладов 19 междунар. науч.-техн. конф. студ. и асп. «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика»: Т. 1. –М.: Изд. МЭИ. 2013. – С. 242.
179. Мохамед, Х.С.Х. Морфология и электрофизические свойства фоточувствительных слоев на основе PbS [Текст]: автореф. дисс... канд. техн. наук: 01.04.10 и 05.27.01/ Мохаммед Хемдан Сайед Хамед. – М.: МЭИ (ТУ), 2015. – 20 с.
180. Morozova, N. Self-activated luminescence spectra of CdS(O) in the context of the band anticrossing theory [Text] / N.K. Morozova, N.D. Danilevich, A.A. Kanakhin //Phys. Status Solidi. – 2010. – V. С 7. – N 6. – P. 1501-1503.
181. Мирошникова, И.Н. Шум полупроводниковых фоторезисторов как источник информации [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Н.Д. Васильева, Б.Н. Мирошников Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в науке, технике и образовании» 14-21.11 2009 г., г. Таба, Египет. Сборник трудов. – С. 42-49.
182. Маковейчук, М. Фликкер-шумовая спектроскопия Структурно-неупорядоченные полупроводники [Текст]/ М. Маковейчук. LAP Lambert Academic Publishing. ISBN: 978-3-659-37514-9. 2013. – 160 с.
183. Spencer, H.E. Noise and signal response in Lead Sulfide photoconductivity films [Text]/ H.E. Spencer // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31. – №3. – P. 505-510.
184. Feldner, E. Some aspects of the influence of temperature on the photoconductive properties of PbS layers [Text]/ E. Feldner, P. Görlich, A. Krohs, G. Wagner // Inf. Phys. – 1968, – V. 8. – N2. – P. 161-168.
185. Barber, D. Measurements of current noise in lead sulfide at audio frequencies [Text]/ D. Barber//J. Proc. Phys. Soc. – 1955. – V. B68. –P. 898-907.
186. Неустроев, Л.Н. Теория 1/f шума в структурах полупроводник-диэлектрик с инверсионным каналом у границы раздела [Текст]/ Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов, О.Н. Понащенко // Микроэлектроника. – 1987. – Т16. – № 4. – С. 291-301.
187. Комиссаров, А.Л. Исследование влияния конструкции на шумы фоторезисторов на основе PbS [Текст]/ А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Радиоэлектроника,

электротехника и энергетика / XIV Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов: Тез. докл. В 3-х т. – М.: Издательский дом МЭИ. – 2008. – Т. 1. – С. 232.

188. Мирошникова, И.Н. Шумы фоторезисторов на основе PbS: конструкция или технология? [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 27-28 ноября 2007 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ. – 2008. – С. 121-125.

189. Комиссаров, А.Л. Спектральная плотность мощности шума фоторезисторов на основе PbS [Текст]/А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников//Наука и технология в промышленности. – 2008. – №3. С. 41-45.

190. Глобус, Е.Р. Спектральная плотность мощности шума фоторезисторов ФР-202 [Текст]/Е.Р. Глобус, И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология): Материалы докладов науч.-техн. семинара 25-27 ноября 2008 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ. – 2009. – С. 144-147.

191. Комиссаров, А.Л. Характеристики и морфология поверхности фоторезисторов на основе PbS [Текст]/А.Л. Комиссаров, Н.Д. Васильева Н.Д., И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников // II Науч.-техн. конф. Методы создания, исследования микро-, наносистем и экономические аспекты микро-, наноэлектроники». – 26 – 29 мая 2009. – Пенза: информационно-издательский центр ПензГУ, 2009. С. 12-15.

192. Мирошникова, И.Н. Морфология поверхности и характеристики фоторезисторов на основе PbS [Текст]/ И.Н. Мирошникова, Н.Д. Васильева, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел «РЭМ'2009» 31 мая – 3 июня 2009. Черноголовка. С.141.

193. Мирошникова, И.Н. Шум фоторезисторов на основе PbS [Текст]/А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников // Тез. докладов XXI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. М.:ГНЦРФ ГУП «НПО Орион». – 2010. – С.149.

194. Мирошникова, И.Н. Шумовая спектроскопия как неразрушающий метод контроля качества полупроводниковых приборов [Текст]/ И.Н. Мирошникова, А.Л. Комиссаров, Б.Н. Мирошников // Наука и технология в промышленности 2010. – №2 – С. 24-29.

195. Комиссаров, А.Л. Шум полупроводниковых фоторезисторов на основе PbS: прошлое, настоящее и будущее [Текст]/ А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников // Измерительная техника. – 2010. – №6. – С. 18-21. (A.L. Komissarov, I.N.

Miroshnikova, B.N. Miroshnikov Noise of PbS-dfsed semiconductor photoresistors// Measurement Techniques. 2010. Vol. 53. P. 620-623)

196. Комиссаров, А.Л. Спектральная плотность мощности шума свежеприготовленных структур на основе Pb-S-O информации [Текст]/ А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников, В.А. Лисин, // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология): Материалы докладов науч.-техн. семинара 29 ноября-1 декабря 2010 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2011. – С. 168-172.

197. Мирошникова, И.Н. Влияние поверхностноадсорбированного кислорода на параметры фоторезисторов на основе Pb-S-O [Текст] /И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, М.Ю. Пресняков, Б.Н. Мирошников // Известия академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2014. – №1. С. 15-21.

198. Мирошникова, И.Н. Шум типа $1/F^\alpha$ в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца [Текст]/И.Н. Мирошникова, Б.Н. Мирошников, Мохамед Х.С.Х.//Труды XXIII Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения. М.: ОАО «НПО Орион» (Москва, 28-30 мая 2014 г.) . – 2014. – С. 265-267.

199. Мирошников, Б.Н. Шум типа $1/F^\alpha$ в фоточувствительных элементах на основе сульфида свинца [Текст]/ Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова, Х.С.Х. Мохамед, А.И. Попов//М.: Измерительная техника – 2015. - №2. – С. 37-41.

200. Комиссаров, А.Л. Исследование электрофизических свойств фоторезисторов на основе PbS [Текст]: автореф. дисс... канд. техн. наук: 01.04.10/ Комиссаров Андрей Леонидович. – М.: МЭИ (ТУ), 2011. – 20 с.

201. Верцнер, В.Н. Образование окислов в сернистосвинцовых слоях и фотосопротивлениях [Текст]/ В.Н. Верцнер, Н.А. Кельнер, А.М. Соловьев // Кристаллография. – 1957. – Т. 2. – Вып. 4. – С. 497-502.

202. Верцнер, В.Н. Электронографическое и электрономикроскопическое исследования фоточувствительных слоев сульфида свинца, получаемых осаждением из раствора [Текст]/ В.Н. Верцнер, Г.П. Тихомиров, М.С. Давыдов. //Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1963. – Т.27. – №9. – С.1620-1625.

203. Биллер, Л.Н. Электронографическое и электрономикроскопическое исследование начальных стадий формирования слоев сульфида и селенида свинца [Текст]/Л.Н. Биллер, В.Н. Верцнер, М.С. Давыдов, В.С. Коснырев, Г.П. Тихомиров.// Изв. АН СССР. – Сер. физ. – 1966. – Т.30. – №4. – С.799-802.

204. Верцнер В.Н., О природе центров фоточувствительности в физических слоях PbS [Текст]/ В.Н. Верцнер, В. П. Малахов, Н.П. Соловьев // ЖФХ. – 1970. – №1. – С. 460-464.
205. Верцнер, В.Н. Исследование структуры PbS-сублиматов методами электронной микроскопии и электроннофотографии [Текст]// Изв. АН СССР. Сер. Физич. – 1959. – Т.23. – №6. – С.673-675.
206. Spencer, H.E. Hole Mobility and Crystal Size in Lead Sulfide Photoconductive Films [Text]/ H. E. Spencer, J. V. Morgan//J. Appl. Phys. 1960. –V. 31. – N11. – P2024-2027.
207. Kothiyal, G.P. Effect of morphological structure on photosensitivity of chemically deposited PbS thin films [Text]/ G.P. Kothiyal, B. Ghosh, R.V. Deshpande// J. Phys D: Appl. Phys. – 1980. –V. 13. – № 5. – P. 869-873.
208. Trinidad, T. Liad (II) dithiocarbomato complexes as precursors for the LP-MOSVD of lead sulfide/ T. Trinidad, P. O'Brien [Text]// Chem. Vap. Deposition. – 1997. – V. 3. – N2. – P.75-77.
209. Espevik, S. Mechanism of photoconductivity in chemically deposited lead sulfide layers [Text]/ S. Espevik, Wu. Chen-ho, R.H. Bube, //J. Applied Physics. – 1971. – N42. – P. 3513 -3519.
210. Мирошникова, И.Н. Применение атомно-силовой спектроскопии для исследования поверхности фоторезисторов на основе PbS [Текст]//И.Н. Мирошникова, Х.С. Мохамед, Е.В. Зенова, А.М. Тагаченков, А.Д. Баринов, Б.Н. Мирошников // Материалы докладов 42 межд. науч.-метод. семинара “Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниках” (Москва, 28-30 ноября 2011 г.) М.: Изд. МЭИ – 2012. С. 140-145.
211. Варлашов, И.Б. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом оже-электронной спектроскопии [Текст]/ И.Б. Варлашов, П.В. Митасов, Б.Н. Мирошников и др. //М.: Вестник МЭИ – 2015. – №2. – С. 103-107
212. Баринов, А.Д. Использование современного оборудования для анализа тонкопленочных структур: успехи и проблемы [Текст]/А.Д. Баринов, Х.С.Х. Мохамед, Б.Н. Мирошников и др. //М.: Вестник МЭИ. – 2013. – №5. – С. 129-132.
213. Мирошникова, И.Н. Морфология и состав поверхности фоторезисторов на основе PbS [Текст]/ И.Н. Мирошникова, Е.В. Зенова, А.М. Тагаченков, Б.Н. Мирошников и др. //Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 23-25 ноября 2009 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2010. – С. 112-117.
214. Spivak, Yu. M. Features of Photosensitive Polycrystalline PbCdSe Layers with a Networklike Structure [Text]/ Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov// Surface Investigation. Xray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. – Vol. 4. – No. 1. – P. 71–76.

215. Мирошникова, И.Н. Спектральные характеристики и структура фоточувствительных слоев на основе PbS [Текст]/И.Н. Мирошникова, М.Ю. Пресняков, Б.Н. Мирошников и др.//Материалы докладов 43 межд. науч.-метод. семинара “Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниках” (Москва, 27-28 ноября 2012 г.) М.: Изд. МЭИ – 2013. – С. 186-191.
216. Saraidarov, T. Synthesis, structural and electrical characterization of PbS NCs in titania sol-gel films [Text]/T. Saraidarov; A. Gevorgian; R. Reisfeld; [et al.] // J Sol-Gel Sci Technol. – 2007. – V. 44. – P. 87–95.
217. Zhang, Y. Preparation of spherical nanostructured poly(methacrylic acid)/PbS composites by a microgel template method [Text]/Y. Zhang, Y. Fang, S. Wang and S. Lin//J. of Colloid and Interface Science 2004. – V. 272. – P. 321-325.
218. Navaneethan, M. Optical, structural and surface morphological studies of N-methylaniline capped sulphide nanoparticles. [Text]/M. Navaneethan, K.D. Nisha, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan//J. Rev. Adv. Mater. Sci. 2009. –V. 21. – P. 217-224.
219. Zhao, Z. Synthesis of size and shape controlled PbS nanocrystals and their self-assembly [Text]/Z. Zhao, K. Zhang, J. Zhang, [et al.]/J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2010. – V. 355. – P. 114–120.
220. Szendrei, K. Solution-Processable Near-IR Photodetectors Based on Electron Transfer from PbS Nanocrystals to Fullerene Derivatives [Text]/K. Szendrei, F. Cordella, M. Kovalenko [et al.] //J. Adv. Mater. – 2009. –V. 21. – P. 683–687.
221. Антошин М.К., Епифанов Л.В., Спивак Г.В. и др. // ФТП 1978, Т. 12, №. 6, С. 1188.
222. Извозчиков, В.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике/ В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев // Л.: Изд. Энергия. – 1979. – 144 с.
223. Неустроев Л.Н., Осипов В.В. О природе аномальных свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS // ФТП, 1987, Т. 21 №12, С. 2159-2162.
224. Woods, J.F. Investigation of photoconductive effect in lead sulfide films using Hall and resistivity measurements [Text]/ J.F. Woods // J. Phys. Rev. – 1957. – V. 106. – №2. – P. 235-240.
225. Гаськов, А.М. Оже-электронный микроанализ окисленного поликристаллического слоя сульфида свинца/ А.М. Гаськов, А.А. Гольденвейзер, И.А. Соколов и др. [Текст] // ДАН СССР. – 1983. – Т. 269. – № 3. –С. 607-609.
226. Mohamed, H.S.H. Spectral characteristics and morphology of nanostructured Pb-S-O thin films synthesized via two different methods [Text] /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.

227. Китаев, Г.А. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевинной из водных растворов [Текст]/Г.А. Китаев, Т.П. Большикова, Г.М. Фофанов [и др.] // Труды УПИ. Свердловск, 1968. – № 170. – С. 113-126.

228. Bloem, J. The influence of heating in an inert gas atmosphere of a compound semiconductor, with special reference to PbS [Text]/ J. Bloem, F.A. Kroger //Zeitschrift für Physikalische Chemie 1956. – V. 7. – Issue 1_2. – P. 15–26, ISSN (Print) 0942-9352

229. Ehrenberg, W. The conductivity-temperature characteristics of lead sulphide: the influence of oxygen and of the rate of heating [Text]/W. Ehrenberg, J. Hirsch // Proc. Phys. Soc. (B). – 1951. – P. 64-68.

230. Harada, R. H. Properties of PbS thin films according to the thermal annealing [Text]/ R. H. Harada// J. Chem. Phys. – 1956. – V. 24. – P. 447-452.

231. Humphrey, J.N. Annealing of PbS in different gas atmospheres [Text]/ J.N. Humphrey, W.W. Scanlon//Phys. Rev. – 1954. – V. 96. – P. 259-264.

232. Humpreys, R.G. Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection [Text]/ R.G. Humpreys //Infrared Physics. – 1983. – V. 23. – P. 171–175.

233. Humpreys, R.G. Radiative lifetime in semiconductors for infrared detection [Text]/ R.G. Humpreys //Infrared Physics. – 1986. – V. 26. – P. 337–342.

234. Комиссаров, А.Л. Влияние повышенных температур на шумы фоторезисторов на основе PbS / А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, В.С. Мамаев // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 23-25 ноября 2009 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2010. – С. 106-111.

235. Комиссаров, А.Л. Исследование влияния влажности на параметры ФЧЭ [Текст]/ А.Л. Комиссаров, И.Н. Мирошникова, В.А. Лисин, Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология): Материалы докладов науч.-техн. семинара 29 ноября - 1 декабря 2010 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2011. – С. 184-188.

236. Мирошников, Б.Н. Исследование влияния дополнительной термообработки фоточувствительных слоев на основе PbS в осушенных газах и в вакууме [Текст]/Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 26-27 ноября 2013 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2014. – С. 150-153.

237. Мирошников. Б.Н. Исследование влияния длительной выдержки ФЧЭ в различных осушенных газах на их параметры [Текст]/Б.Н. Мирошников // Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 26-27 ноября 2013 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2014. – С. 146-149.

238. Мирошников. Б.Н. Сравнение значений постоянной времени релаксации фотопроводимости, полученных двумя методами [Текст]/Б.Н. Мирошников, И.Н. Мирошникова.//Материалы докладов 43 межд. науч.-метод. семинара “Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниках” (Москва, 27-28 ноября 2012 г.) М.: Изд. МЭИ – 2013. – С. 192-198.

239. Мирошников. Б.Н. Исследование влияния дополнительной пленки из халькогенидного стекла на параметры ФЧЭ [Текст]// Флуктуационные и деградационные процессы в полупроводниковых приборах (метрология, диагностика, технология) / Материалы докладов науч.-техн. семинара 26-27 ноября 2013 г. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, МЭИ, 2014. – С. 142-145.

Параметры исследуемых приборов

В данном приложении представлены экспериментальные данные по электрофизическим параметрам приборов, полученные как лично автором, так и путем анализа большого количества данных, проведенных в ОАО «Московский завод «Сапфир»», ОАО «Завод «Альфа», в период изготовления приборов с 1960 по 2012 гг.

Таблица III – Сравнение параметров ФЧЭ, полученных физическим методом до и после очувствления

№ п/п	Исходные данные				После обработки				После выдержки 100 суток			
	$\overline{R_T^*}$	$\overline{S^*}$	τ	$D_{300} \times 10^{-8}$	$\overline{R_T^*}$	$\overline{S^*}$	τ	$D_{300} \times 10^{-8}$	$\overline{R_T^*}$	$\overline{S^*}$	τ	$D_{300} \times 10^{-8}$
	МОм/В	см ² /Вт	мкс	Вт ⁻¹ ·см·Гц ^{1/2}	МОм/В	см ² /Вт	мкс	Вт ⁻¹ ·см·Гц ^{1/2}	МОм/В	см ² /Вт	мкс	Вт ⁻¹ ·см·Гц ^{1/2}
1	0,3	25	90	3,5	2	30	40	4,5	1,1	24	40	3,5
2	0,25	27	140	9,0	3,3	22	20	3,3	1,1	21	50	4,3
3	0,15	34	190	9,0	1,0	44	50	5,6	0,55	40	90	5,6
4	0,1	33	220	6,0	5,0	16	20	4,2	5,0	13	25	3,6
5	0,05	12	230	3,0	1,4	20	30	4,2	0,2	32	140	4,4
6	0,3	40	240	1,7	0,7	30	130	4,2	0,9	30	120	4,4
7	0,3	52	240	4,4	0,7	40	120	5,0	1,3	40	80	3,3
8	0,06	15	250	2,9	0,2	34	170	5,6	0,3	40	130	5,6
9	0,2	26	340	4,5	2,5	31	50	6,3	1,3	38	130	5,3
10	0,2	22	340	3,6	3,0	36	150	5,3	0,5	34	180	4,0
11	0,45	40	360	4,8	2,5	6	90	5,6	10	24	50	6,7
12	0,25	22	420	2,6	3,3	28	50	5,6	2,5	27	100	2,5
13	0,2	22	450	2,9	3,3	28	50	5,5	1,1	48	140	4,3
14	0,15	36	580	10	5,0	56	20	2,1	0,7	31	100	3,7

Таблица П2 – Сравнение параметров ФЧЭ, полученных физическим методом до и после очувствления

Время хранения	Кол-во	До выдержки					После выдержки				
		R_T^*	$U_{ш}^* \times 10^7$	U_C	S^*	$\Phi_n \times 10^9$	R_T^*	$U_{ш}^* \times 10^7$	U_C	S^*	$\Phi_n \times 10^9$
		МОм/В	В	мкВ	$см^2/Вм$	$Вт \cdot см^{-1} \cdot Гц^{-1/2}$	МОм/В	В	мкВ	$см^2/Вм$	$Вт \cdot см^{-1} \cdot Гц^{-1/2}$
2 месяца	30	0,09	7,0	1300	7,4	2,0	0,10	8,2	1700	9,7	1,8
	28	0,085	7,6	1300	7,4	2,2	0,11	10,5	2100	12	1,9
	22	0,13	14	2700	15	2,0	0,12	12	2600	15	1,7
	35	0,11	14	2100	12	2,5	0,12	13	2800	16	1,7
Среднее	115	0,1	10	1700	9,7	2,2	0,12	10	2200	13	1,8
6 месяцев	24	0,09	7,7	1500	8,6	1,9	0,1	8,8	2100	12	1,7
	28	0,07	5,7	1000	5,7	2,1	0,1	7,5	1700	9,7	1,6
	56	0,09	8,0	1400	8,0	2,1	0,13	11	2900	16,5	1,4
	10	0,10	11	2000	11	2,0	0,10	8,0	2000	10	1,4
	38	0,11	12	2000	11	2,2	0,13	14	3900	22	1,4
Среднее	156	0,09	8,7	1600	9,0	2,1	0,11	10	2500	14	1,5

Таблица П4.1 – Результаты измерений \overline{R}_T Мом

кол-во ФЧЭ	Начальные значения	Через 6 лет	Через 10 лет	Через 13 лет	Через 15 лет	Через 17 лет	Через 20 лет	Через 23 года
43 шт	0,46	0,43	0,36	0,44	0,44	0,44	0,42	0,41
13 шт	0,48	0,52	0,42	0,55	0,48	0,51	0,55	0,55
39 шт	0,34	0,33	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30
23 шт	0,41	0,38	0,46	0,39	0,41	0,33	0,44	0,40
21 шт	0,44	0,43	0,46	0,43	0,49	0,48	0,44	0,46
11 шт	0,40	0,35	0,32	0,32	0,34	0,29	0,31	0,30
18 шт	0,38	0,35	0,32	0,30	0,33	0,30	0,30	0,32
31 шт	0,43	0,42	0,47	0,52	0,46	0,46	0,39	0,40
Средн.	0,41	0,38	0,39	0,41	0,41	0,39	0,39	0,39

Таблица П4.2 – Результаты измерений \overline{U}_c мкВ

кол-во ФЧЭ	Начальные значения	Через 6 лет	Через 10 лет	Через 13 лет	Через 15 лет	Через 17 лет	Через 20 лет	Через 23 года
43 шт	5950	6000	5400	5400	5600	4500	5200	4400
13 шт	6500	6400	6100	5900	4800	5500	5000	5100
39 шт	6200	5800	5800	5400	5100	5000	5300	4800
23 шт	5400	5300	5200	4300	4600	4900	5400	4200
21 шт	5000	4900	5100	4200	5100	4900	4700	4600
11 шт	5300	4300	4600	4100	4700	4300	5100	4800
18 шт	4300	4900	4400	3900	4000	4600	4900	4400
31 шт	6600	6500	6000	5400	5400	5900	5100	4600
Средн.	5700	5600	5400	4900	5000	5000	5100	4600

Таблица П4.3 – Результаты измерений $\overline{U}_{ш} \times 10^{-7}$ В

кол-во ФЧЭ	Начальные значения	Через 6 лет	Через 10 лет	Через 13 лет	Через 15 лет	Через 17 лет	Через 20 лет	Через 23 года
43 шт	19	15	13	13	13	12	12	11
13 шт	17	14	13	14	13	12	14	11
39 шт	15	12	14	12	12	12	12	11
23 шт	14	13	13	12	13	13	12	11
21 шт	14	13	13	11	13	13	11	11
11 шт	16	14	12	12	12	12	12	12
18 шт	12	13	11	13	12	11	10	11
31 шт	15	15	14	14	13	13	12	11
Средн.	15,7	13,8	13	12,8	12,6	12,4	12	11

Таблица П4.4 – Результаты измерений $\overline{\Phi}_n^* \times 10^9$ Вт·см⁻¹·Гц^{-1/2}

кол-во ФЧЭ	Начальные значения	Через 6 лет	Через 10 лет	Через 13 лет	Через 15 лет	Через 17 лет	Через 20 лет	Через 23 года
43 шт	1,4	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4	1,2	1,2
13 шт	1,3	1,1	1,1	1,2	1,4	1,1	1,4	1,1
39 шт	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2	1,3	1,2	1,1
23 шт	1,4	1,2	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3
21 шт	1,4	1,4	1,3	1,5	1,3	1,4	1,3	1,3
11 шт	1,5	1,6	1,3	1,6	1,3	1,4	1,2	1,2
18 шт	1,5	1,4	1,3	1,6	1,5	1,2	1,1	1,1
31 шт	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,3	1,3
Средн.	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2

Таблица П4.5 – Типичные параметры ФР-202

№ п/п	R_T , кОм	$U_{Ш400/1200}^*$, мкВ	$U_{С400/1200}$, мкВ	$\Phi_{n400/1200} \times 10^9$, Вт·см ⁻¹ ·Гц ^{-1/2}
1	225	4/2,2	1400/970	2
2	250	4,8/2,6	1080/460	1,28
3	260	4,4/2,7	1240/580	1,6
4	275	3/1,8	1750/900	3,3
5	300	4,4/2,0	1200/450	1,55
6	275	3,5/1,8	1050/450	1,7
7	320	3,6/2,0	960/400	1,57
8	250	3,6/2,4	1000/620	1,58
9	300	8/5,0	1100/540	0,78
10	300	4/2,8	1950/970	2,77
11	310	3,2/1,2	1580/520	2,8
12	230	3,6/1,9	1200/600	1,9
13	220	3,2/1,7	900/440	1,6
14	340	4/2,3	1050/480	1,49
15	230	3,2/1,8	1000/440	1,0
16	250	3,7/1,7	900/400	1,38
17	250	3/1,8	1200/640	2,27
18	230	3,3/1,7	1050/480	1,81
19	250	4/2,2	900/400	1,28
Ср. знач.		3,7/1,9	1200/550	1,8

Таблица П4.6 – Характеристики и параметры ФР-202

№ п/п	R_T	$U_{ш}$	$S_{ш}$	$D_{573,400}^* \cdot 10^{-9}$
1	2	3	4	5
1	0,25	0,41	2240	0,93
2	0,25	0,49	3360	1,16
3	0,25	0,49	2690	0,93
4	0,25	0,43	1800	0,72
5	0,30	0,33	1340	0,70
6	0,25	0,37	1680	0,78
7	0,27	0,33	2240	1,16
8	0,25	0,41	2240	0,93
9	0,25	0,41	2240	0,93
10	0,25	0,21	1000	0,81
11	0,26	0,25	1120	0,78
12	0,275	0,25	900	0,62
13	0,275	0,16	1120	1,16
14	0,27	0,33	1800	0,89
15	0,30	0,37	2240	1,04
16	0,25	0,26	1230	0,80
17	0,24	0,33	2240	1,16
18	0,25	0,34	3020	1,50
19	0,275	0,23	1060	0,79
20	0,275	0,33	1800	0,89
21	0,25	0,29	1120	0,67
22	0,30	0,34	2240	1,10
23	0,25	0,37	2240	1,04
24	0,275	0,41	2240	0,93
25	0,25	0,26	1060	0,69
26	0,30	0,41	2240	0,93
27	0,25	0,33	1060	0,55
28	0,25	0,28	1450	0,89
29	0,30	0,26	950	0,62
30	0,24	0,41	2020	0,84
31	0,275	0,28	1120	0,69
32	0,275	0,26	1030	0,67
33	0,26	0,30	1340	0,78
34	0,25	0,49	1450	0,50
35	0,25	0,33	1000	0,52
36	0,24	0,38	3230	1,42
37	0,30	0,36	2120	1,00
38	0,25	0,25	870	0,61
39	0,25	0,33	1800	0,93
40	0,25	0,33	1570	0,82
41	0,24	0,30	1060	0,61
42	0,25	0,33	1800	0,93
43	0,35	0,28	1120	0,68
44	0,275	0,20	730	0,63
45	0,275	0,41	2240	0,93

1	2	3	4	5
46	0,40	0,26	1120	0,73
47	0,35	0,33	1570	0,82
48	0,275	0,28	1120	0,68
49	0,25	0,33	2020	1,05
50	0,35	0,30	1340	0,78

$T_{\text{о.с.}} = 20^{\circ}\text{C}; f = 400 \text{ Гц}; U_{\text{пит}} = 15 \text{ В}; R_{\text{н}} = 150 \text{ кОм}; T_{\text{АЧТ}} = 573 \text{ К}$

Таблица П6.1 [174] – Значения параметров ФС 9АН [174]

Исходные значения				После обработки				Установившиеся значения			
R_T^* МОм	S^* $\frac{см^2}{Вт}$	$D^* \times 10^{-9}$ $Вт^{-1}см Гц^{1/2}$	τ мкс	R_T^* МОм	S^* $\frac{см^2}{Вт}$	$D^* \times 10^{-9}$ $Вт^{-1}см Гц^{1/2}$	τ мкс	R_T^* МОм	S^* $\frac{см^2}{Вт}$	$D^* \times 10^{-9}$ $Вт^{-1}см Гц^{1/2}$	τ мкс
0,16	23	2	250	0,7	40	1,3	110	0,16	23	2,1	140
0,2	26	1,6	290	1,0	40	1,4	150	0,20	26	2,3	150
0,7	22	2,0	300	2,8	34	1,8	110	0,10	21	2,8	210
0,4	28	1,5	310	1,2	45	1,2	150	0,30	29	1,7	210
0,30	16	2,0	310	2,0	40	1,2	100	0,30	16	2,0	200
0,40	22	2,0	340	2,5	45	1,6	140	0,40	22	1,4	230
0,2	35	0,8	360	1,3	45	1,1	80	0,18	35	1,6	220
0,3	29	1,6	360	2,5	40	1,3	60	0,40	28	1,2	130
0,1	21	1,7	510	1,5	60	1,0	120	0,73	22	1,4	240

Таблица П6.2 [174] – Значения параметров ФС 2АН [174]

Исходные значения				После обработки				Установившиеся значения			
R_T^* МОм	S^* $\frac{см^2}{Вт}$	$D^* \times 10^{-9}$ $Вт^{-1}см Гц^{1/2}$	τ мкс	R_T^* МОм	S^* $\frac{см^2}{Вт}$	$D^* \times 10^{-9}$ $Вт^{-1}см Гц^{1/2}$	τ мкс	R_T^* МОм	S^* $\frac{см^2}{Вт}$	$D^* \times 10^{-9}$ $Вт^{-1}см Гц^{1/2}$	τ мкс
0,3	26	2,0	220	1,0	25	2,6	70	1,3	34	2,0	70
0,5	35	1,4	230	1,4	39	1,7	120	1,4	30	1,7	110
0,4	20	2,4	240	2,8	22	2,2	60	2,0	20	2,2	70
0,2	20	2,5	260	2,4	20	3,0	50	2,0	24	2,9	50
0,30	25	1,7	270	1,3	30	3,0	110	1,2	23	3,3	100

Таблица П6.3 – Сравнение параметров ФЧЭ, полученных в результате дополнительного нагрева в различных газах [236]

№ п/п	Газ при термообработке	До термообработки			Через 2 часа			Через 10-30 суток		
		\overline{R}_T^* МОм/В	\overline{S}^* см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	\overline{R}_T^* МОм/В	\overline{S}^* см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	\overline{R}_T^* МОм/В	\overline{S}^* см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс
1	В проточном воздухе	0,23	25	380	2,4	47	140	0,29	26	270
2	В проточном кислороде	0,21	27	350	0,72	41	160	0,29	27	230
3	В проточном азоте	0,25	25	300	2,0	43	98			
4	В проточном СО ₂	0,30	30	250	2,3	33	42	0,32	26	220
5	В закрытом объеме воздуха	0,24	27	460	0,96	54	160	0,37	26	330
6	При давлении 3·10 ⁻² торр	0,20	29	270	1,3	40	65	0,44	34	120
7	В воздухе с парами воды	0,18	28	270	0,13	9	220	0,15	13	250

Таблица П6.4 – Сравнение параметров отдельных ФЧЭ, полученных в результате дополнительного нагрева в различных газах

№ п/п	Газ при термообработке	До термообработки				Через 2 часа			
		\overline{R}_T^* МОм/В	\overline{S}^* см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{S}^*/(\overline{R}_T \cdot \overline{\tau})$ см ² /(В·с)	\overline{R}_T^* МОм/В	\overline{S}^* см ² /Вт	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{S}^*/(\overline{R}_T \cdot \overline{\tau})$ см ² /(В·с)
1	Азот	0,33	28	190	0,47	10	9,7	7	0,13
2	Азот	0,53	34	94	0,72	2,5	34	28	0,47
3	Азот	0,33	30	630	0,16	1,7	73	76	0,56
4	Азот	0,17	23	520	0,26	1,4	78	180	0,29
5	Проточный сухой воздух	0,16	22	540	0,25	0,9	60	200	0,33
6	Проточный сухой воздух	0,29	34	610	0,12	1,1	78	240	0,29
7	Воздух в закрытой колбе	0,23	22	590	0,16	1,3	63	270	0,18

Таблица П6.5 [237] – Сравнение параметров ФЧЭ, полученных в результате воздействия газа-наполнителя [237]

№ обр.	Предварит. выдержка	До заполнения газом				После заполнения газом				Газ	Время выдержки месяц
		$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс		
1	Нет	0,20	16	2,3	270	1,7	38	1,6	92*	Ne	13
2	Нет	0,22	17	1,9	220	3,3	30	1,4	45*	Ne	13
3	Нет	0,20	10	3,6	170	2,0	34	1,9	60	Ne	13
4	Нет	0,29	28	2,3	240	2,0	38	1,8	70	Ne	13
5	Нет	0,20	12**	2,6	220	5,0	32	1,7	45	Ne	13
6	Нет	0,24	21**	2,3	240	5,0	34	1,8	42	Ne	13
7	Нет	0,32	30	1,8	280	2,0	68	1,1	120	Ne	8
8	Нет	0,45	23	1,8	180	1,2	45	1,6	140	Ne	8
9	Да	0,16	30	1,9	220	1,7	36	2,3	45	Ne	13
10	Да	0,45	28	2,1	360	2,5	42	1,2	92	Ne	13
11	Да	0,24	22	1,4	76	0,45	30*	1,4	49	Ne	8
12	Да	0,13	24	1,8	240	1,2	60*	1,4	100	Ne	8
13	Да	0,10	17	2,5	170	0,29	40	1,2	130	Ne	8
14	Да	0,18	25	1,2	210	1,1	34	1,2	73	Ar	16
15	Да	0,19	22	1,4	420	1,1	34	1,6	100	Ar	16
16	Да	0,26	38	0,9	200	1,4	24	1,6	43*	Ar	13
17	Да	0,18	19	1,9	220	0,72	22	1,7	72*	Ne	13
18	Да	0,12	23	1,7	220	2,5	13	2,3	28	Ne	13

Таблица 6.6 – Изменение средних значений параметров ФЧЭ после дополнительной их обработки при хранении в инертных газах [237]

№ п/п	Газ при термо- обработке	До нагрева				После нагрева			
		$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм/В	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс
1	Ar	0,20	28	1,7	320	3,7	42	2,4	62
2	Ar	0,20	28	1,8	240	2,5	37	2,6	70
3	Ne	0,15	29	1,9	220	0,83			
4	вакуум	0,30	32	1,0	260	1,4	53	0,99	120
5	вакуум	0,20	29	1,9	400	2,3	55	1,3	78
6	вакуум	0,30	26	2,0	250	3,7	26	2,5	41
№ п/п	Газ при термо- обработке	Через месяц выдержки				После стабилизации параметров			
		$\overline{R_T^*}$ МОм	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс	$\overline{R_T^*}$ МОм	$\overline{S^*}$ см ² /Вт	$\overline{\Phi_n^*} \times 10^9$ Вт·см ⁻¹ Гц ^{-1/2}	$\overline{\tau}$ мкс
1	Ar	0,80	38	2,2	100	0,90	40	2,5	180
2	Ar	1,8	48	1,1	94	1,8	45	1,2	88
3	Ne	1,5	30	2,5	59	1,4	26	2,3	56
4	вакуум	-	-	-	-	0,6	38	1,1	200
5	вакуум	-	-	-	-	0,3	35	2,0	220
6	вакуум	-	-	-	-	0,7	27	2,2	130

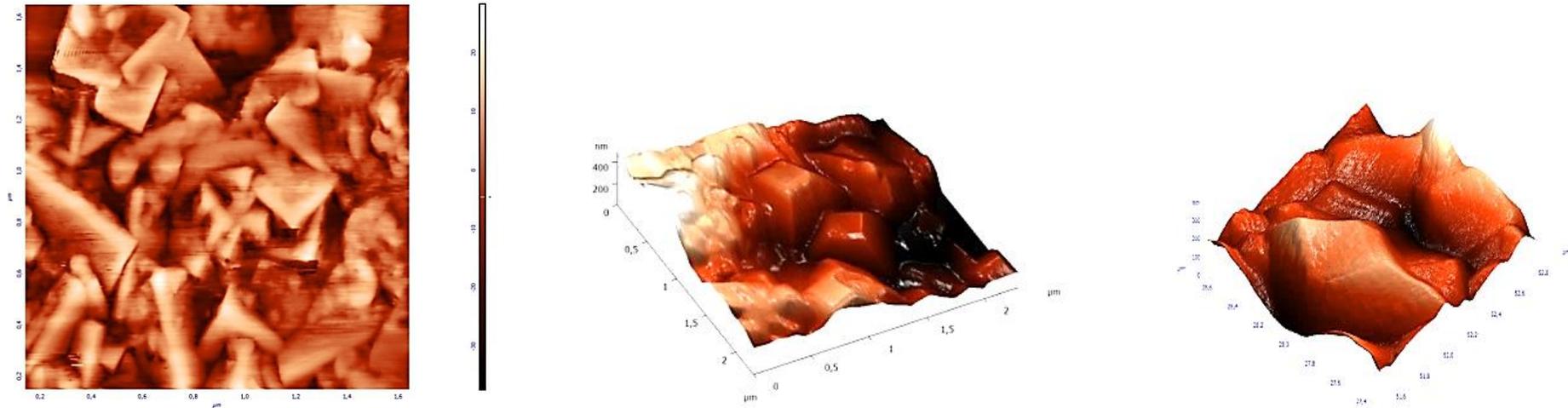
Физические слои**Морфология поверхности ФЧЭ после напыления (до отжига)**

Рисунок П2.1 – Двухмерное (а), трехмерное (б и в) изображение поверхности ФЧС, полученного физическим методом (до термообработки) (ФС-9АН) [210]

Морфология поверхности физических ФЧЭ после отжига

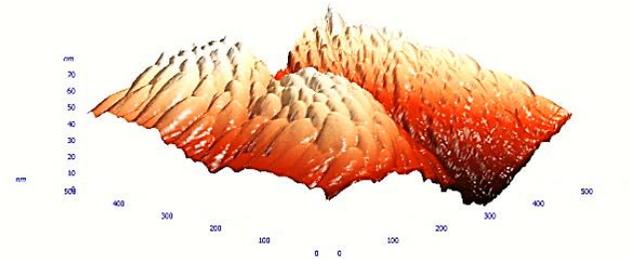
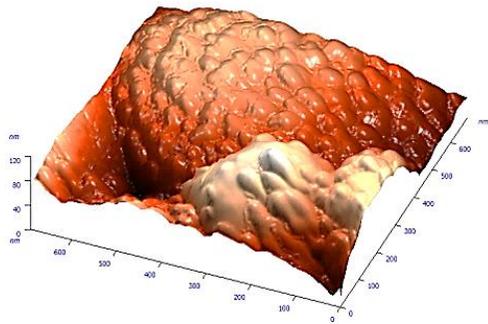
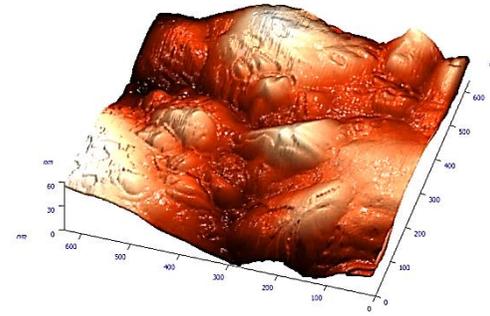
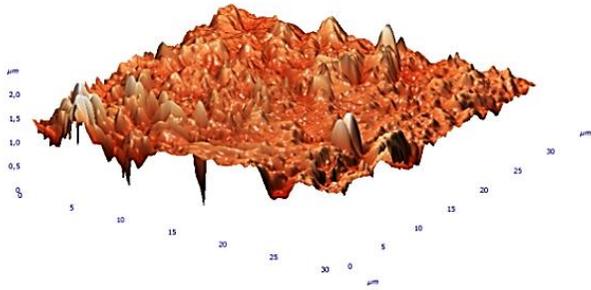
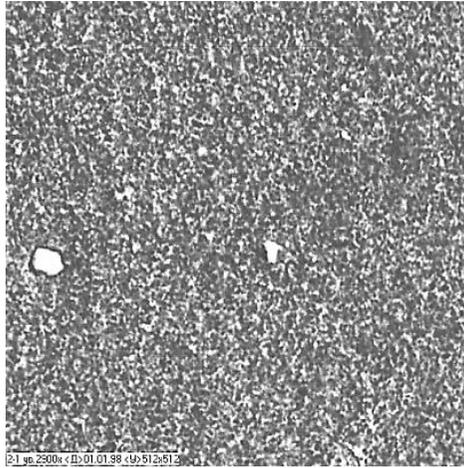
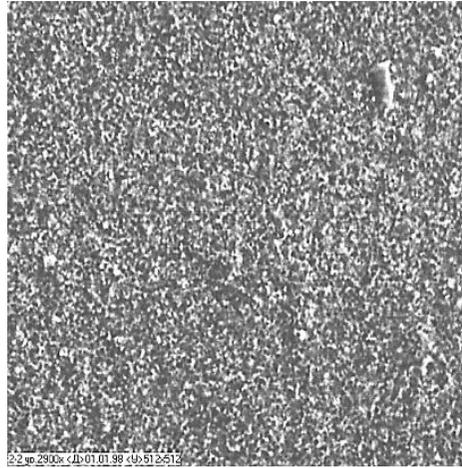


Рисунок П2.2 – Изображение поверхности ФЧС, полученного физическим методом (после термообработки) (ФС-9АН) [210]

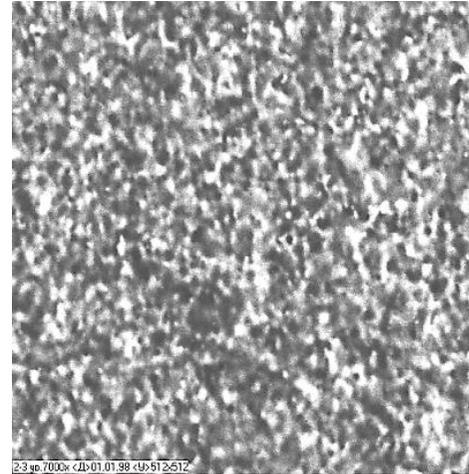
**Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН после отжига
ФЧЭ №2**



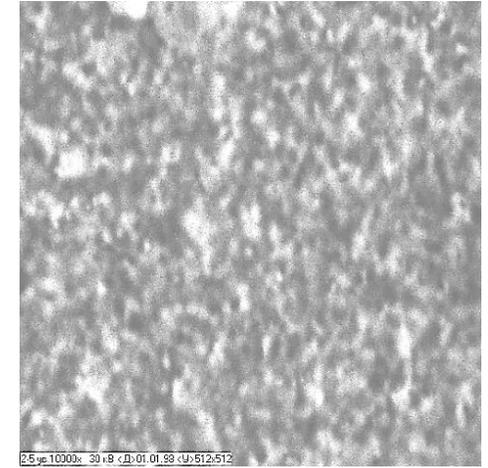
**Рисунок П2.3 – Морфология
поверхности элемента
Увеличение 2900**



**Рисунок П2.4 – Морфология
поверхности элемента Увеличение
2900**

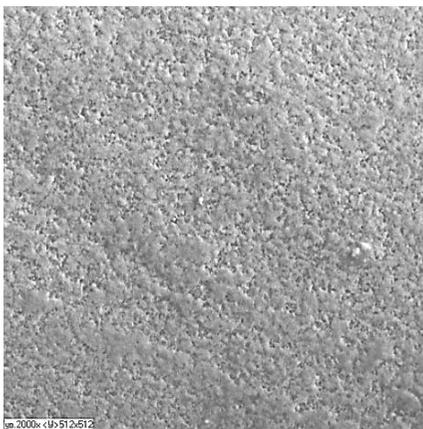


**Рисунок П2.5 – Морфология
поверхности элемента
Увеличение 7000**

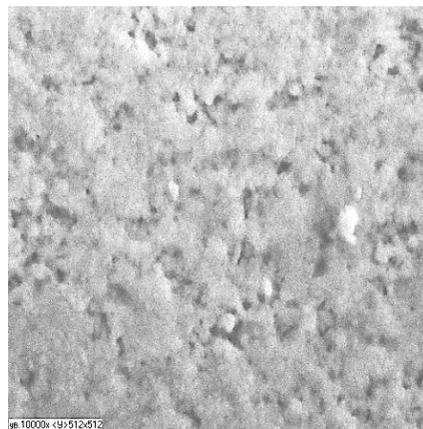


**Рисунок П2.6 – Морфология поверхности
элемента
Увеличение 10000**

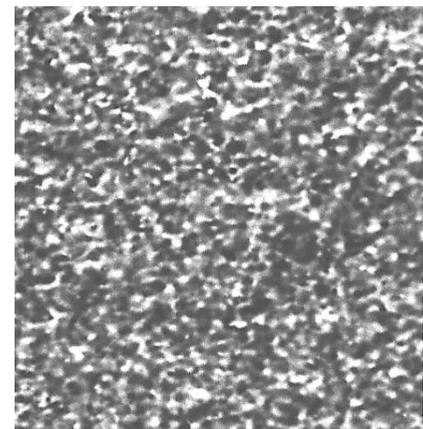
**Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 9АН после отжига
ФЧЭ №7**



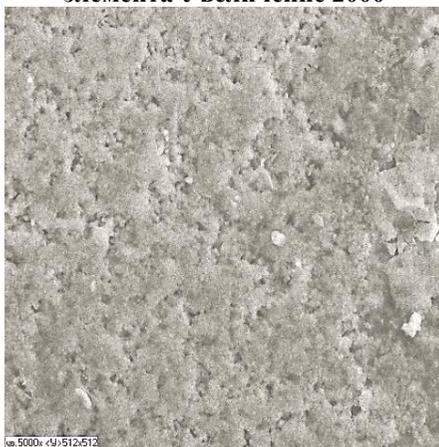
**Рисунок П2.7 – Морфология поверхности
элемента Увеличение 2000**



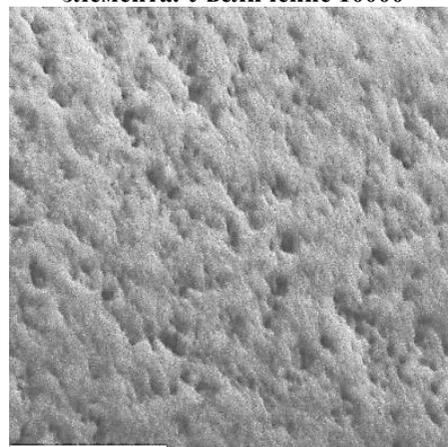
**Рисунок П2.8 – Морфология поверхности
элемента. Увеличение 10000**



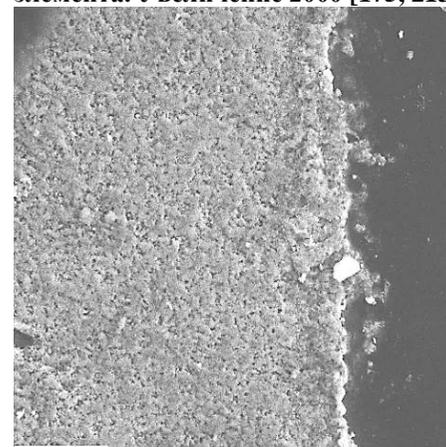
**Рисунок П2.9 – Морфология поверхности
элемента. Увеличение 2000 [175, 213]**



**Рисунок П2.10 – Морфология
поверхности элемента. Увеличение 5000**



**Рисунок П2.11 – Морфология
поверхности элемента. Наклон 45°
Увеличение 10000**



**Рисунок П2.12 – Морфология поверхности
элемента. Край фоточувствительного слоя
Увеличение 2000**

Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН после отжига. ФЧЭ №20

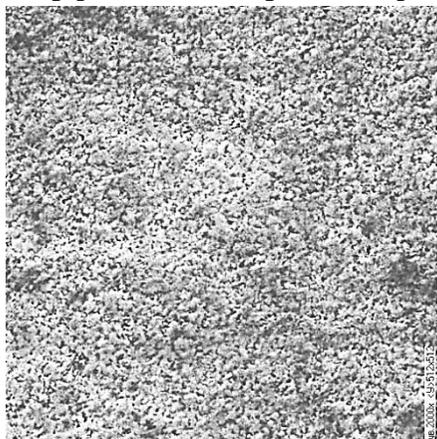


Рисунок П2.13 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

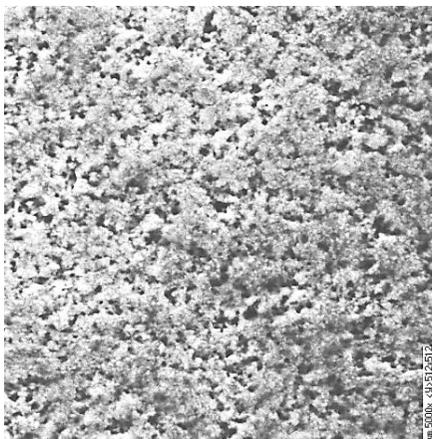


Рисунок П2.14 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

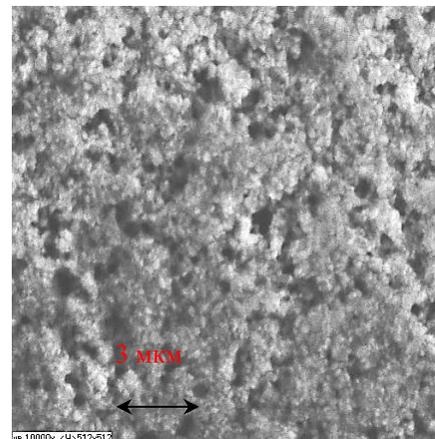


Рисунок П2.15 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000 [177, 212]

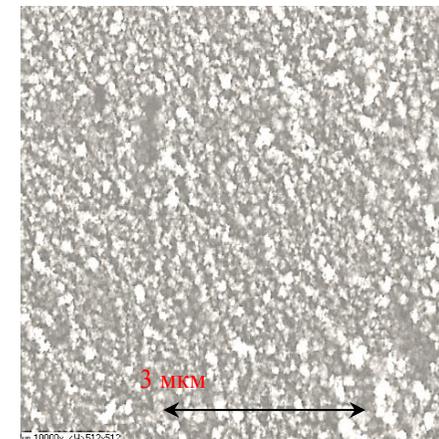


Рисунок П2.16 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

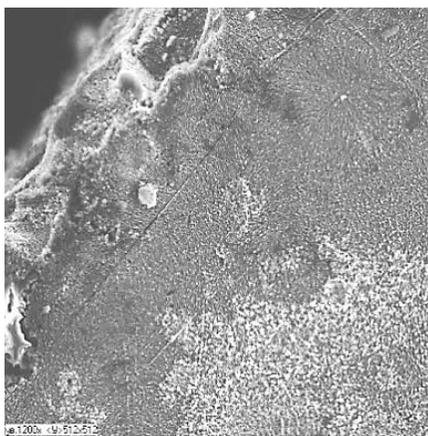


Рисунок П2.17 – Морфология поверхности элемента. Край ФЧЭ Увеличение 2900

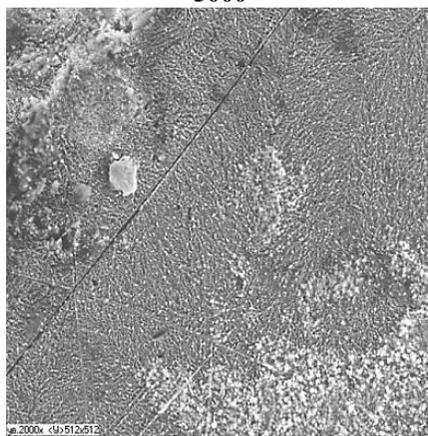


Рисунок П2.18 – Морфология поверхности элемента. Край ФЧЭ Увеличение 2900

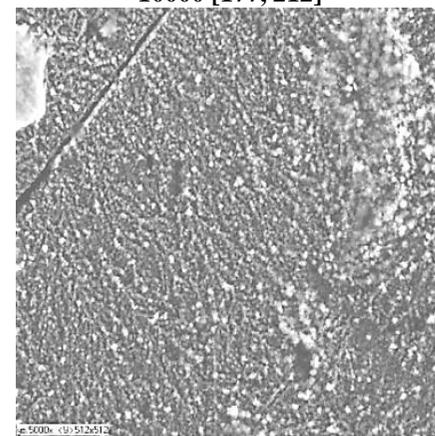


Рисунок П2.19 – Морфология поверхности элемента. ФЧЭ Увеличение 7000

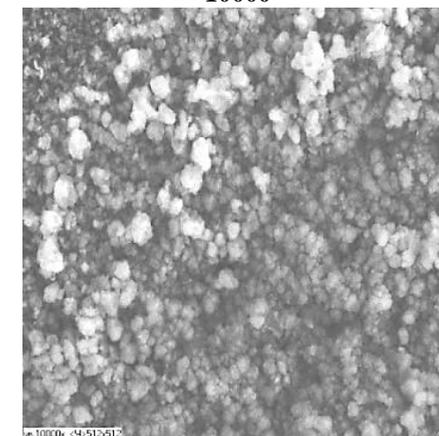


Рисунок П2.20 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН после отжига. ФЧЭ №23

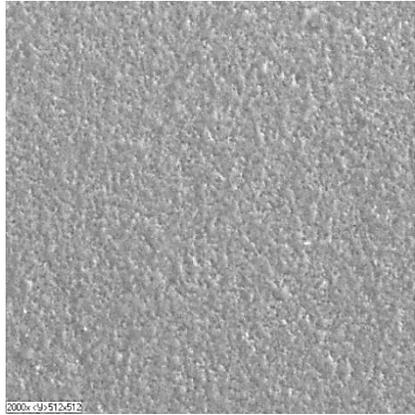


Рисунок П2.21 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

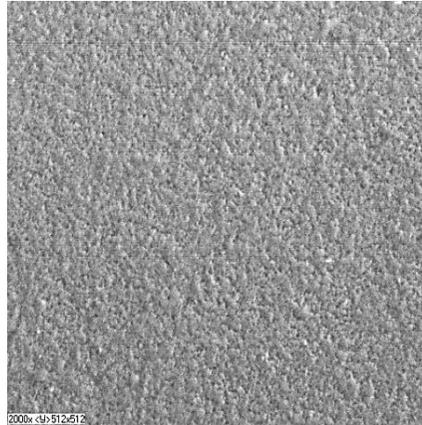


Рисунок П2.22 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

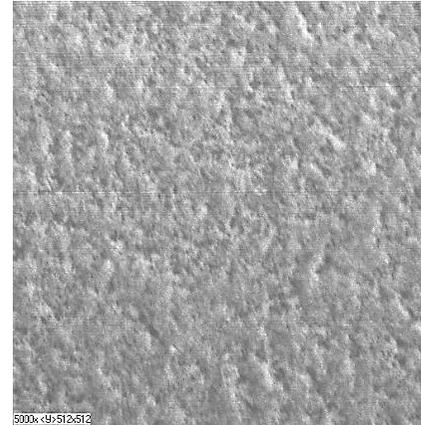


Рисунок П2.23 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

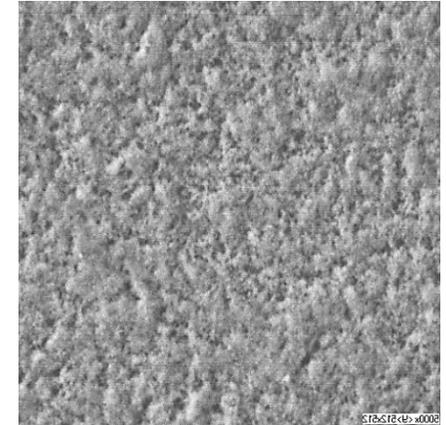


Рисунок П2.24 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

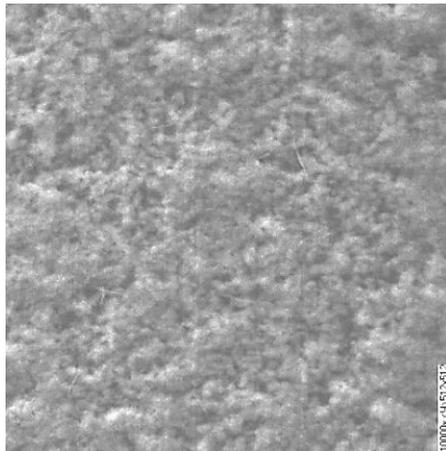


Рисунок П2.25 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

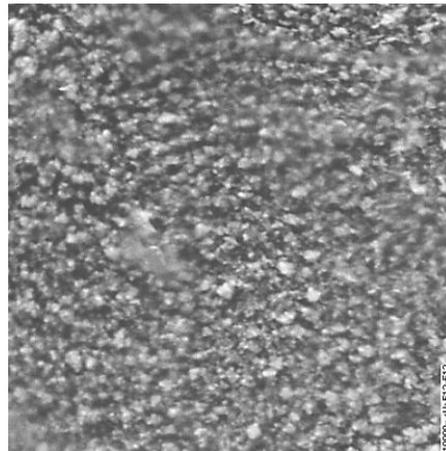


Рисунок П2.26 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

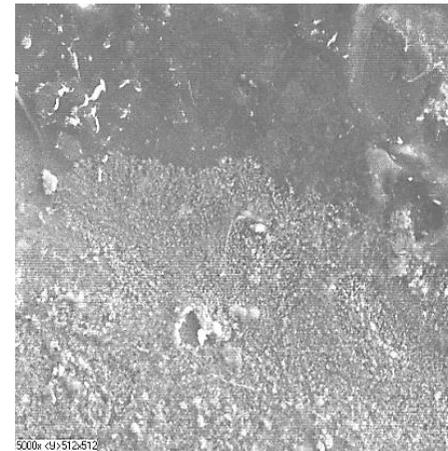


Рисунок П2.27 – Морфология поверхности элемента. Край фоточувствительного слоя Увеличение 5000

Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН после отжига. ФЧЭ №101

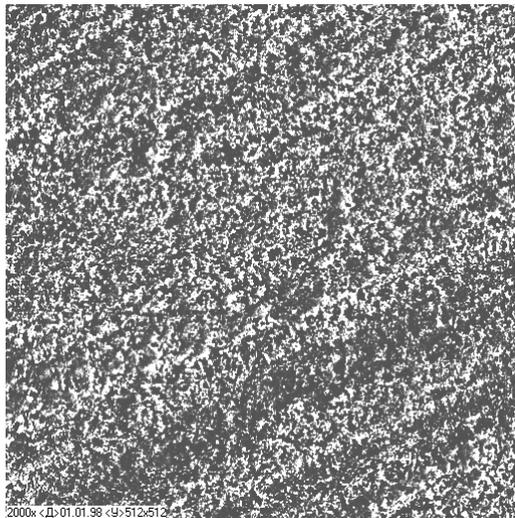


Рисунок П2.28 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000
Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН после отжига. ФЧЭ №102

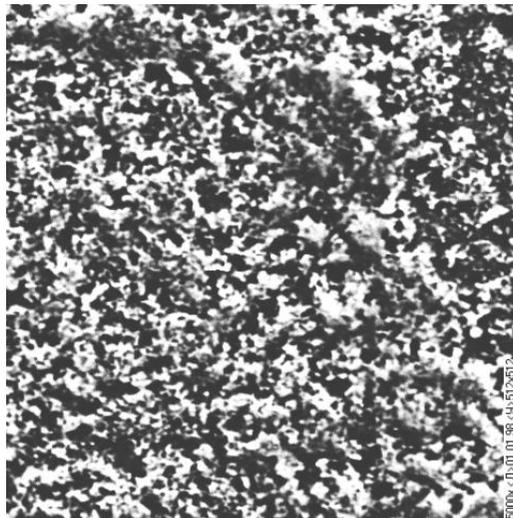


Рисунок П2.29 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

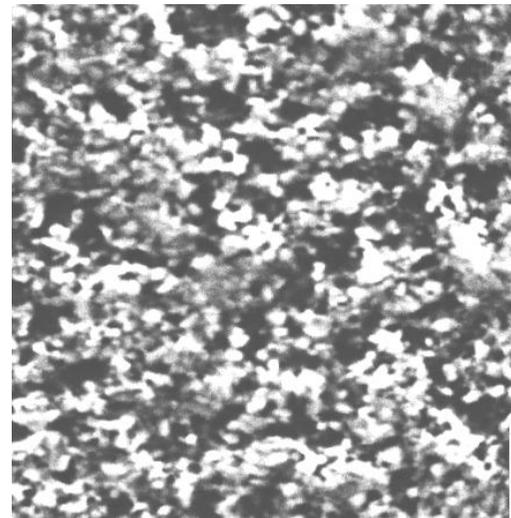


Рисунок П2.30 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

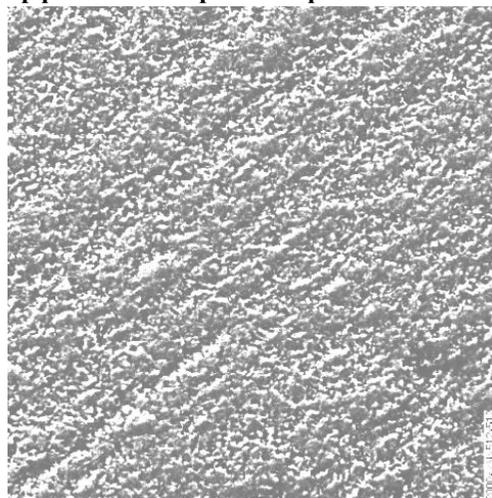


Рисунок П2.31 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

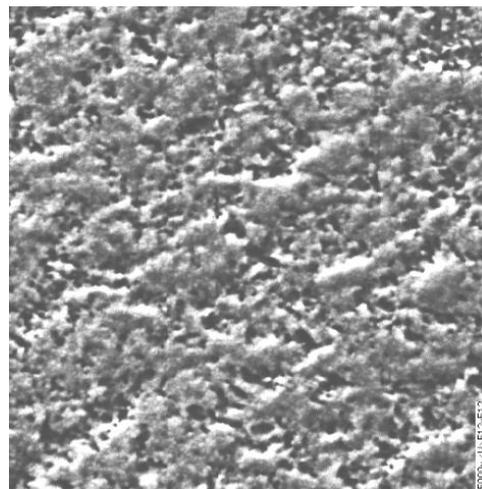


Рисунок П2.32 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

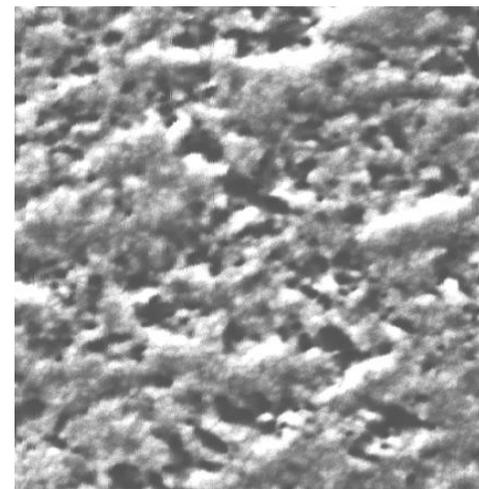


Рисунок П2.34 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН после отжига.

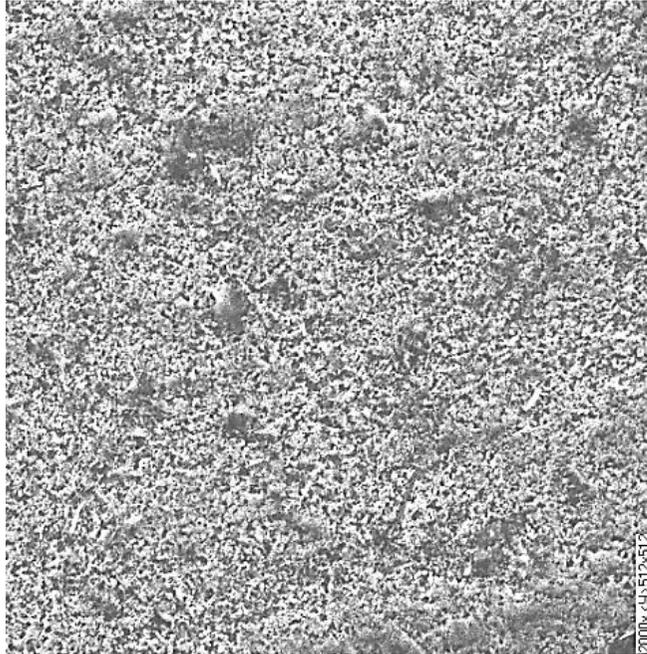


Рисунок П2.34 – Морфология поверхности элемента №2. Увеличение 2900

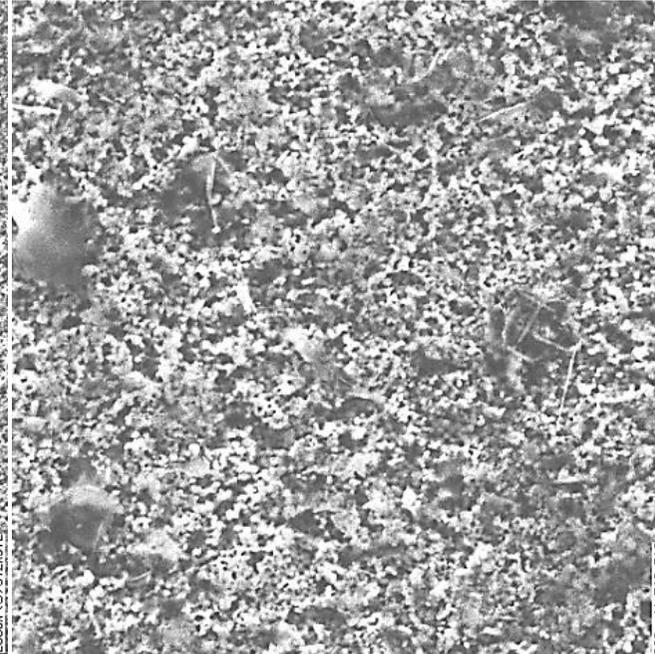


Рисунок П2.35 – Морфология поверхности элемента №2. Увеличение 2900

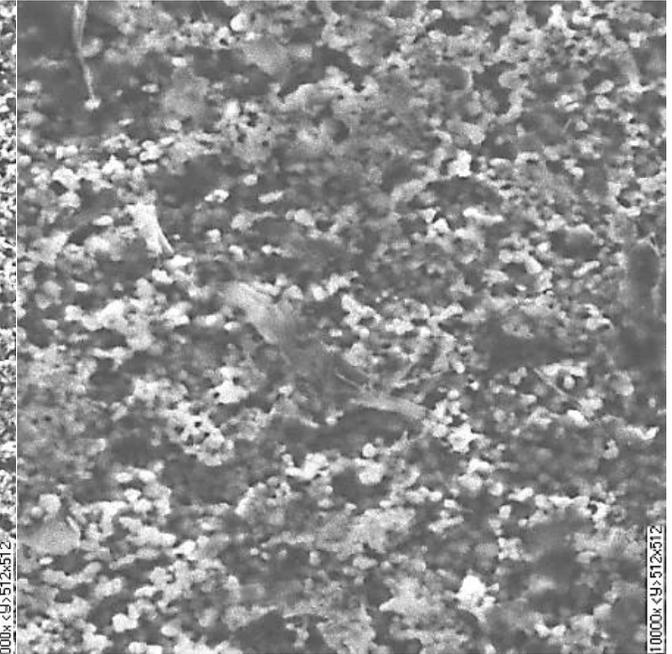


Рисунок П2.36 – Морфология поверхности элемента №7. Увеличение 7000

Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 9АН после отжига. ФЧЭ №107

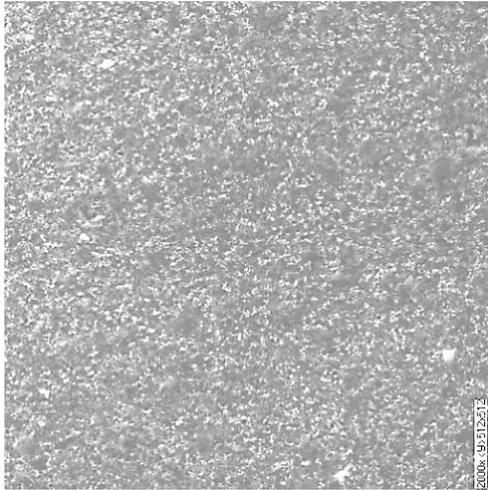


Рисунок П2.37 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

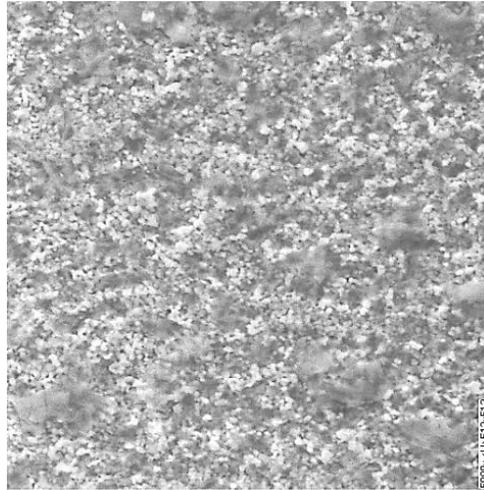


Рисунок П2.38 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

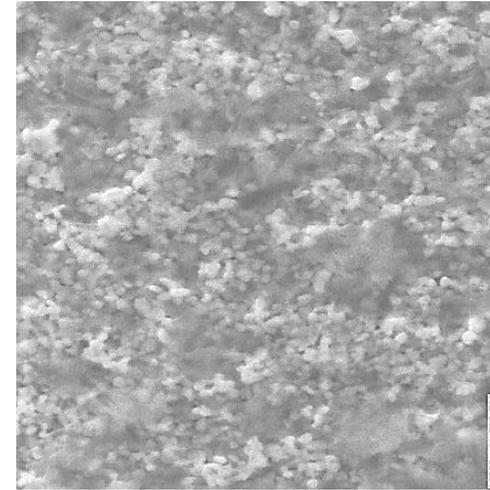
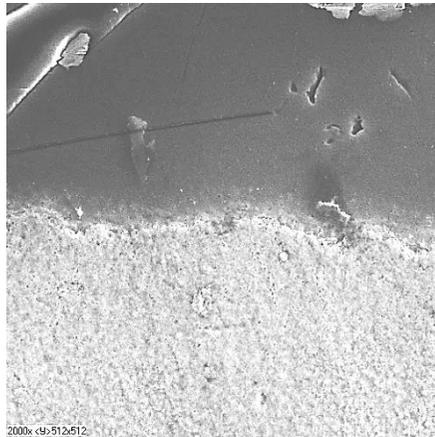


Рисунок П2.39 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000



**Рисунок П2.40 – Морфология поверхности элемента ФС. Край фоточувствительного слоя
Увеличение 2000**

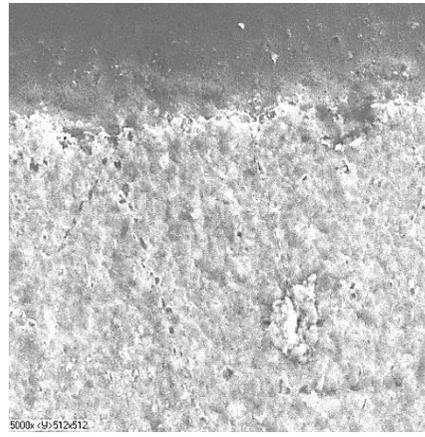


Рисунок П2.41 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

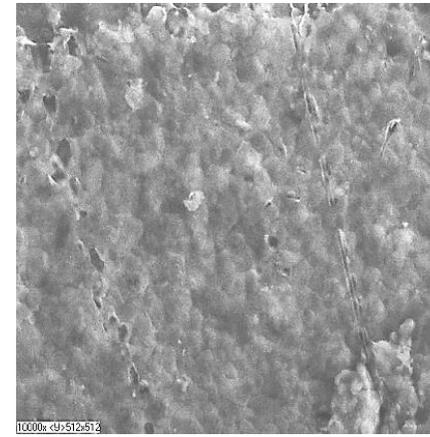


Рисунок П2.42 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

Морфология поверхности физических ФЧЭ ФС 8АН ФЧЭ №122

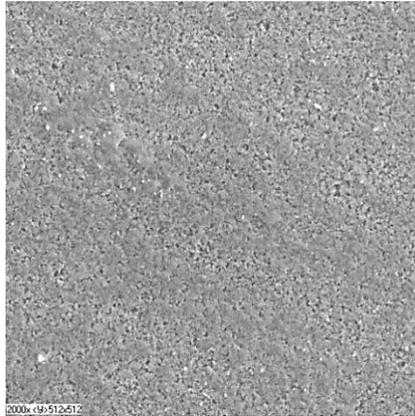


Рисунок П2.43 – Морфология поверхности. Увеличение 2000

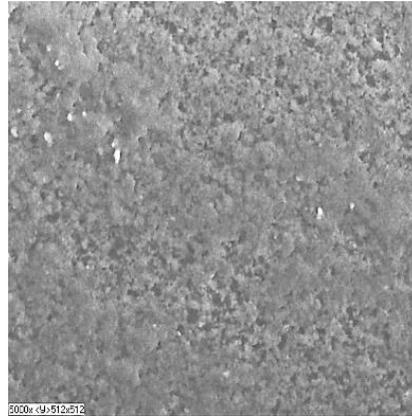


Рисунок П2.44 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

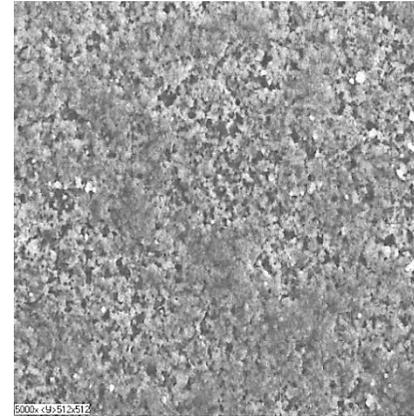


Рисунок П2.45 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

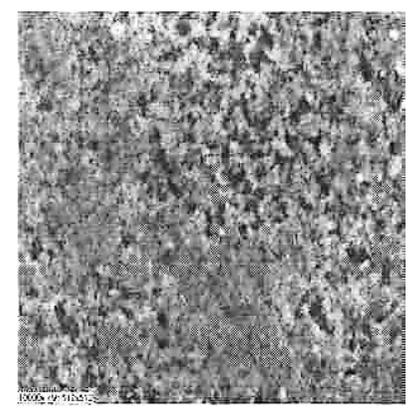


Рисунок П2.46 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

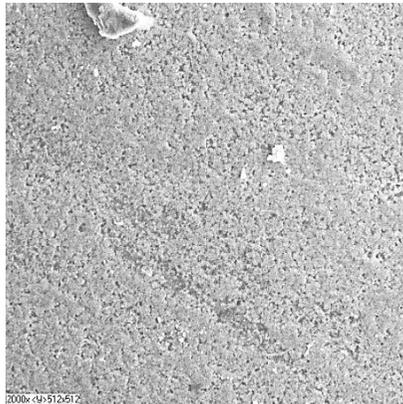


Рисунок П2.47 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

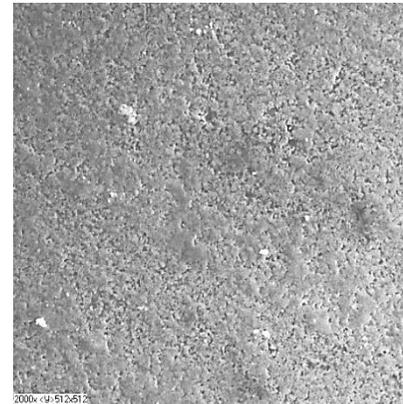


Рисунок П2.48 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 2000

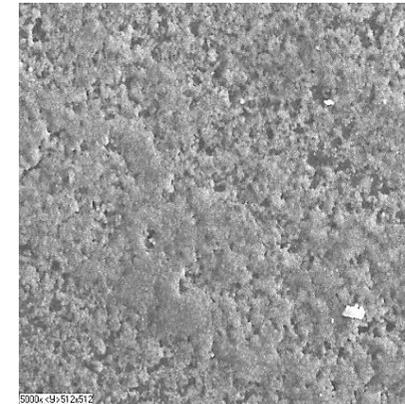


Рисунок П2.49 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 5000

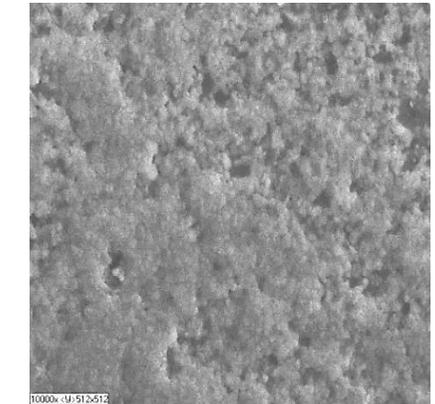


Рисунок П2.50 – Морфология поверхности элемента. Увеличение 10000

Морфология поверхности высокоомных физических ФЧЭ

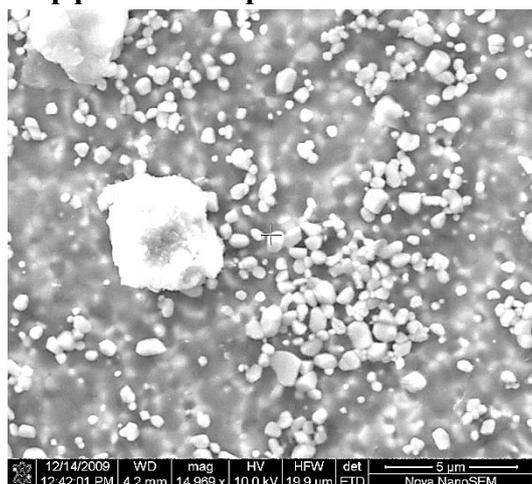


Рисунок П2.51 – Морфология поверхности элемента ФС 8АН. [213]

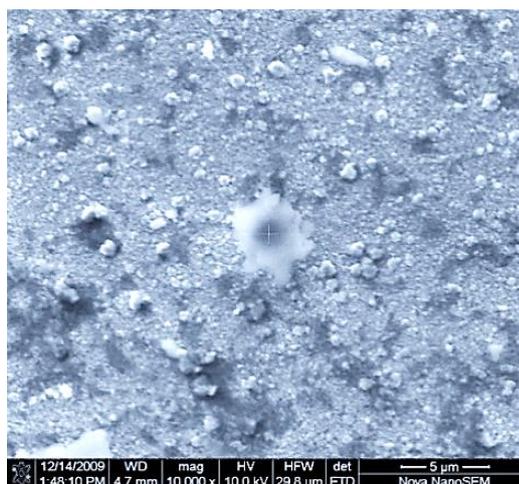


Рисунок П2.52 – Морфология поверхности элемента ФС 8АН

Морфология поверхности низкоомных физических ФЧЭ

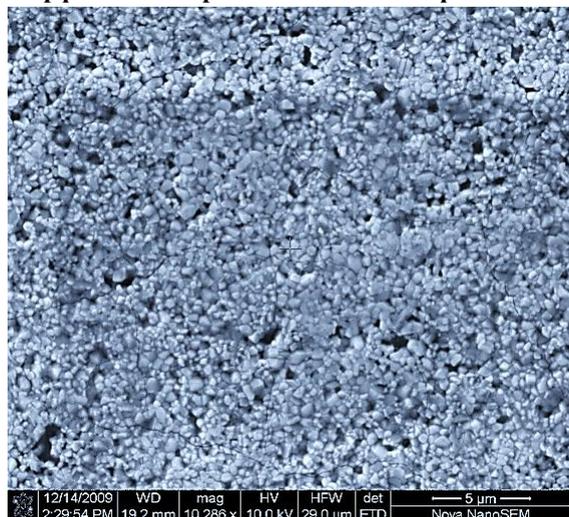


Рисунок П2.53 – Морфология поверхности элемента ФС 8АН.

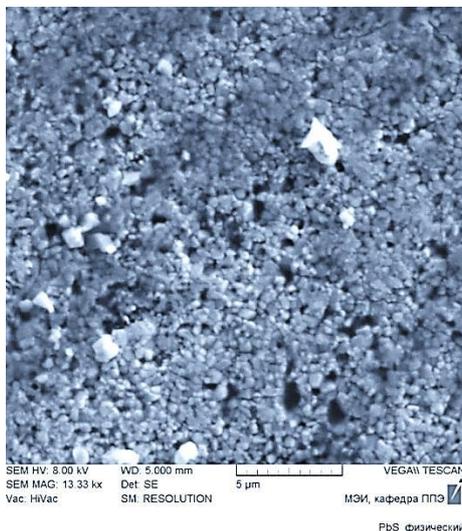


Рисунок П2.54 – Морфология поверхности элемента ФС 8АН

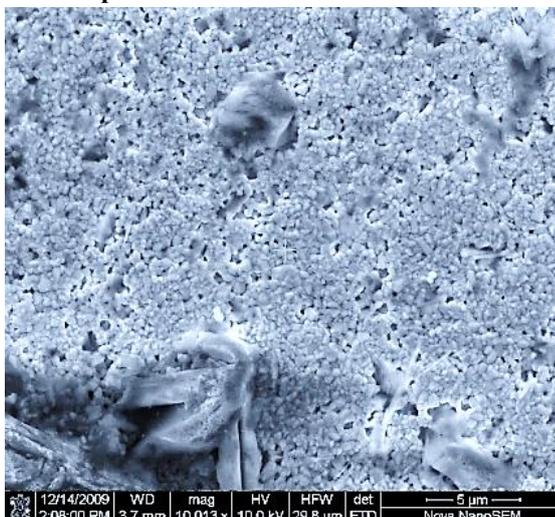
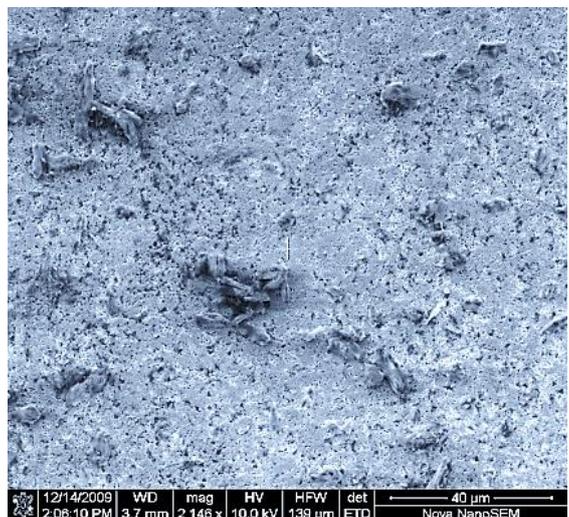


Рисунок П2.55 – Морфология поверхности «физических» ФЧС с включениями

Приложение 3

Вакуумные фоторезисторы

Представлена структура 3 фоторезисторов, полученная непосредственно после вскрытия колб

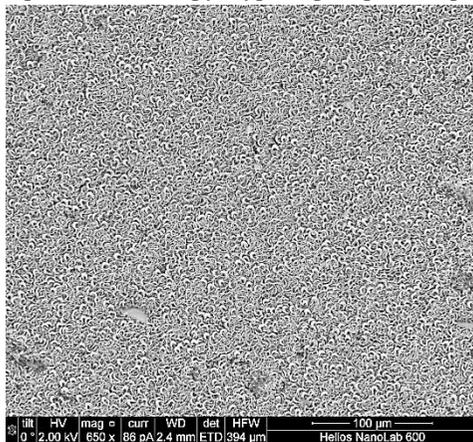


Рисунок П3.1 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-2

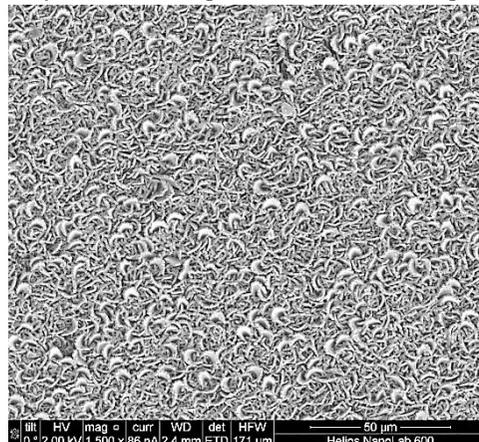


Рисунок П3.2 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-2

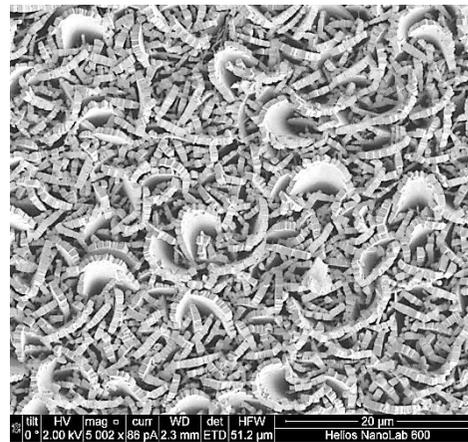


Рисунок П3.3 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-2

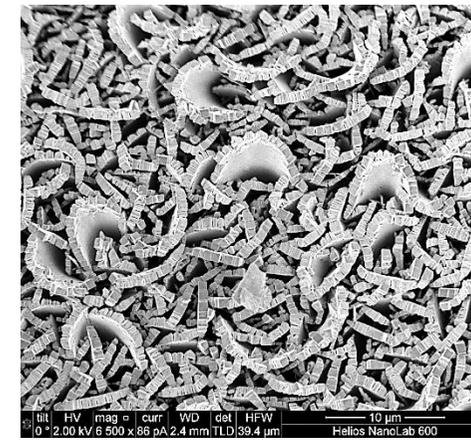


Рисунок П3.4 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-2

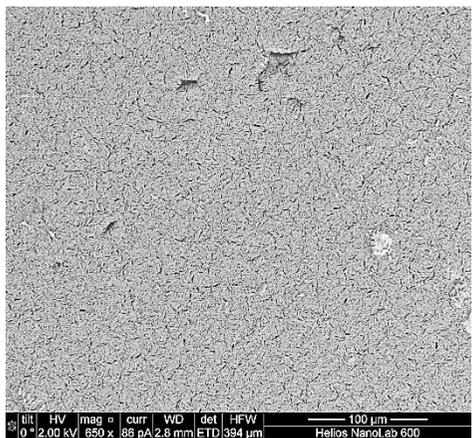


Рисунок П3.5 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-6

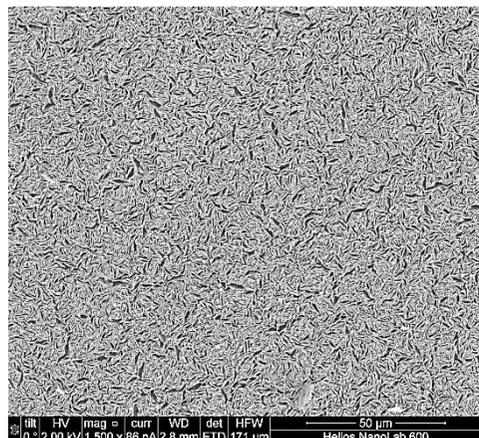


Рисунок П3.6 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-6

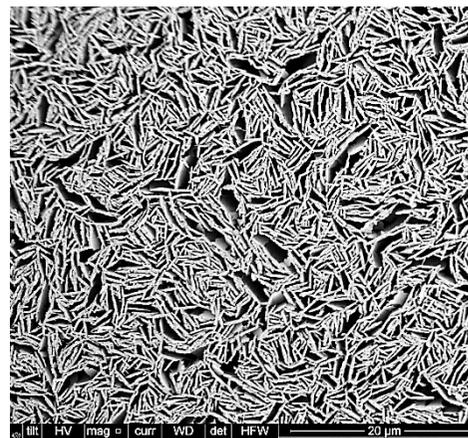


Рисунок П3.7 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-6

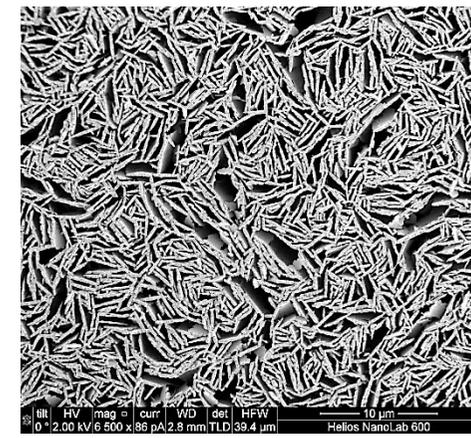
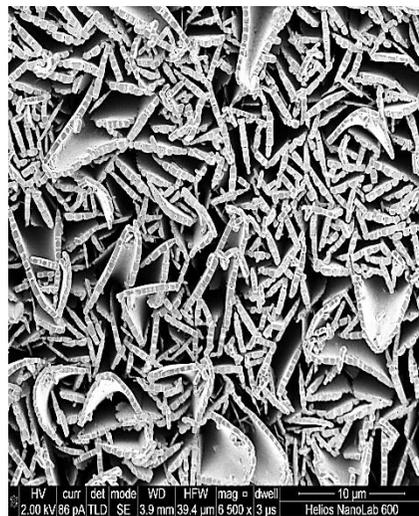


Рисунок П3.8 – Морфология поверхности фоторезистора FC-7AHB №130-6



**Рисунок П3.9 – Морфология
поверхности фоторезистора ФС-7АНВ
№130-6**



**Рисунок П3.10 – Морфология
поверхности фоторезистора ФС-7АНВ
№130-6**

Приложение 4

Химические слои

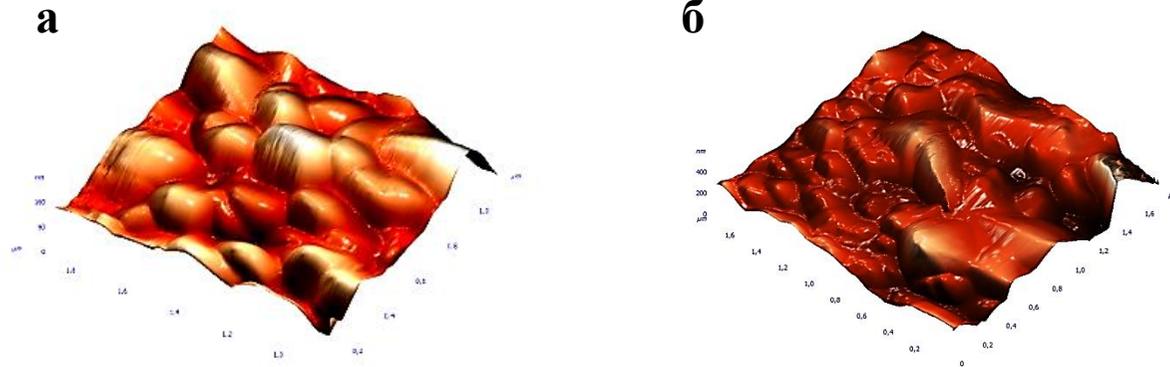


Рисунок П4.1 – Морфология поверхности образца, полученного химическим осаждением (9Э 47) [210]

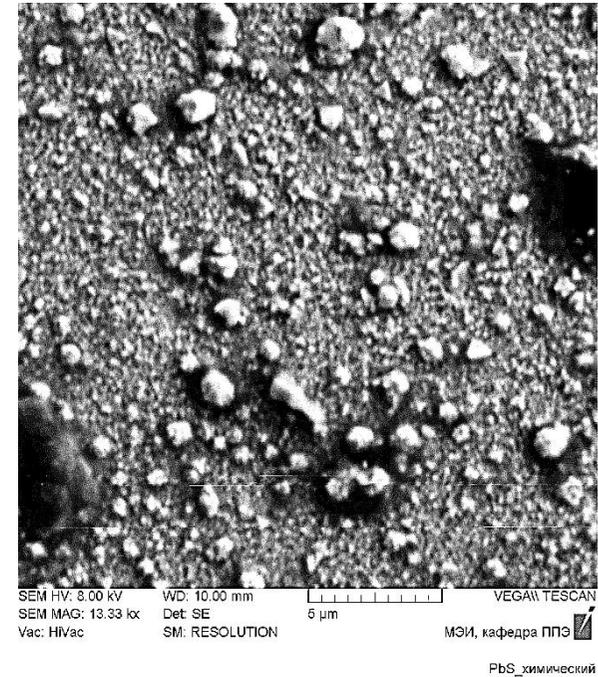


Рисунок П4.2 – Поверхность ФЧЭ, полученных химическим осаждением с максимальной чувствительностью

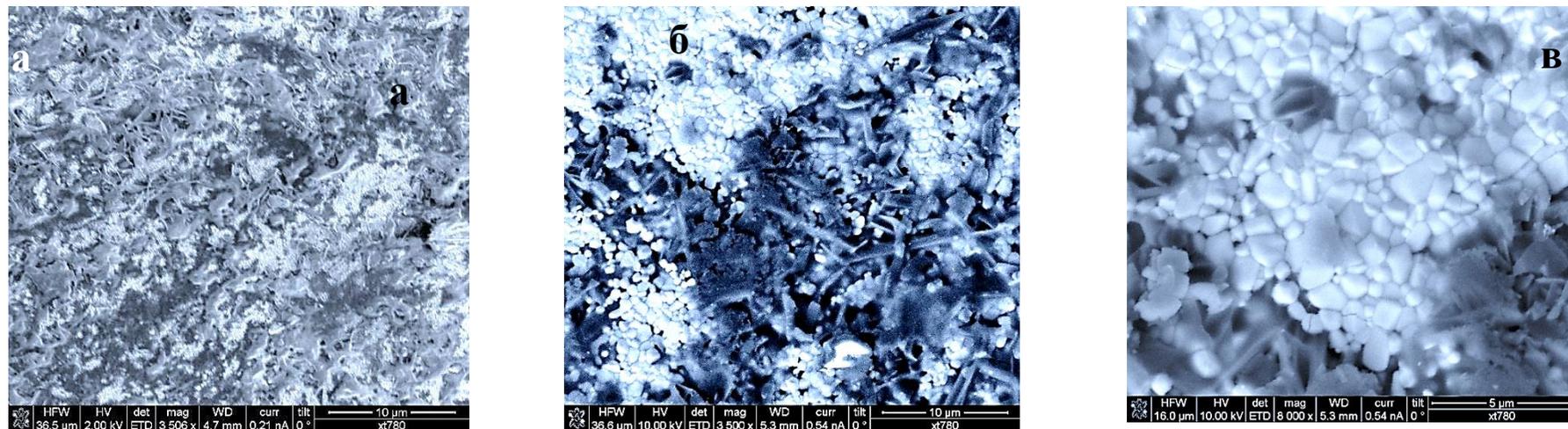


Рисунок П4.3 – Морфология химических ФЧЭ с включением второй фазы [215]

Морфология элементов, осажденных без окислителей

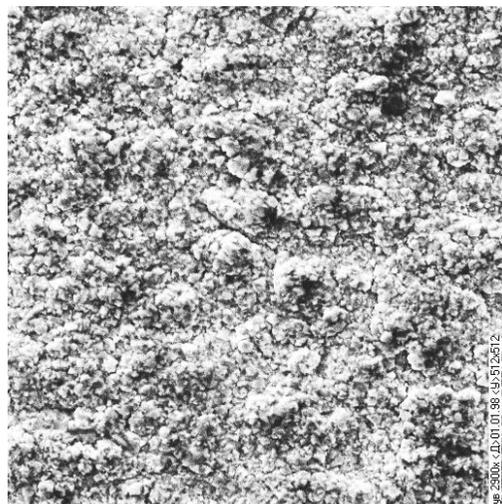


Рисунок П4.4 – Морфология поверхности элемента №32. Увеличение 2900

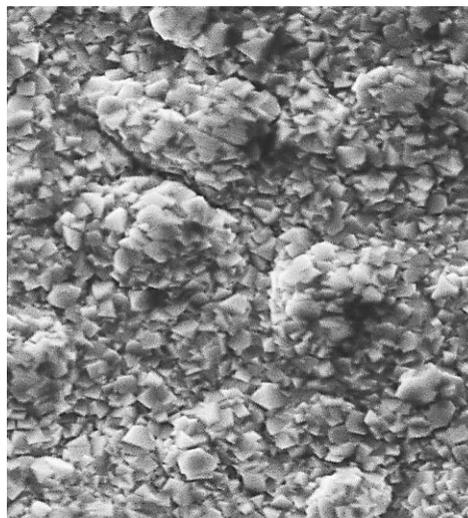


Рисунок П4.5 – Морфология поверхности элемента №32. Увеличение 1000

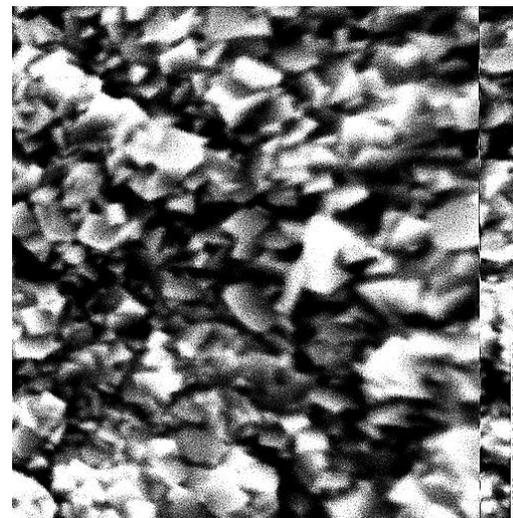


Рисунок П4.6 – Морфология поверхности элемента №32. Увеличение 13600

Химические слои с окислителем (ФР 202)

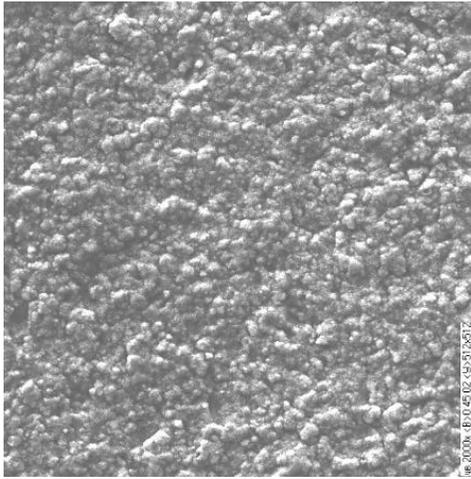


Рисунок П4.7 – Морфология поверхности элемента №1 Увеличение 2000

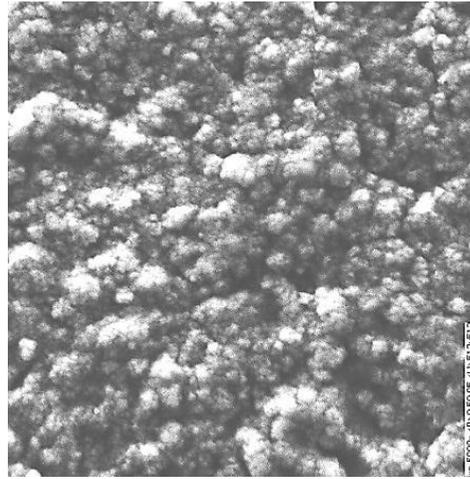


Рисунок П4.8 – Морфология поверхности элемента №1 Увеличение 5000

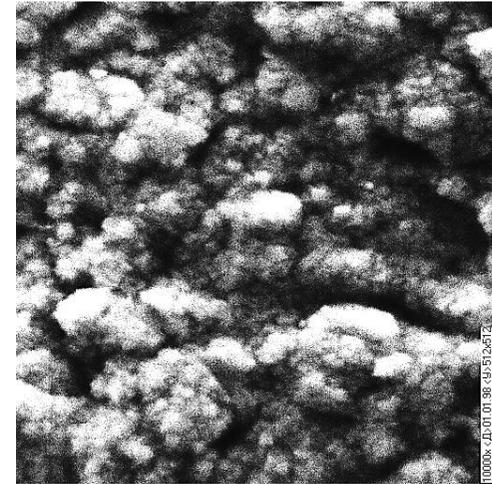


Рисунок П4.9 – Морфология поверхности элемента №1 Увеличение 10000

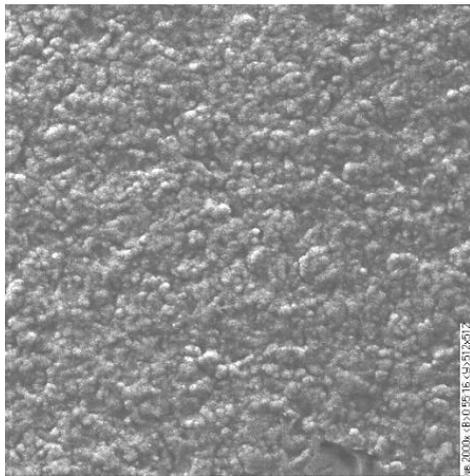


Рисунок П4.10 – Морфология поверхности элемента №2 Увеличение 2000

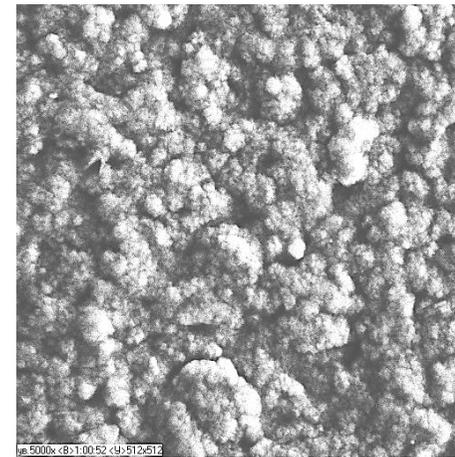


Рисунок П4.11 – Морфология поверхности элемента №2 Увеличение 5000

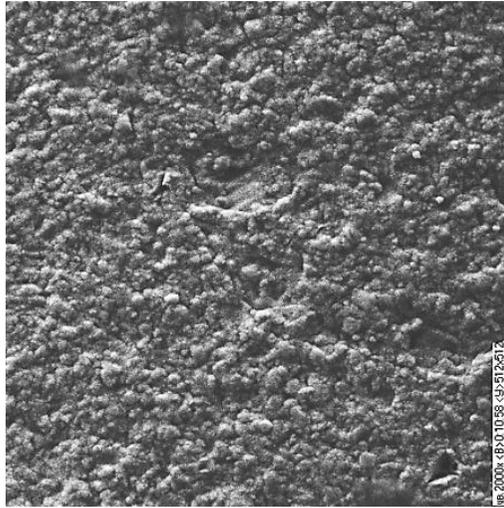


Рисунок П4.13 – Морфология поверхности элемента №3 Увеличение 2000

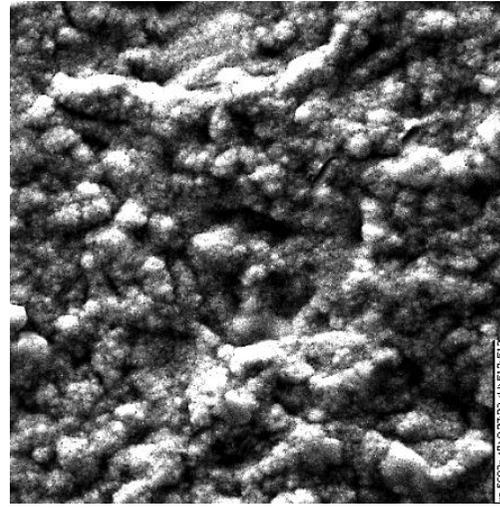


Рисунок П4.14 – Морфология поверхности элемента №3 Увеличение 5000

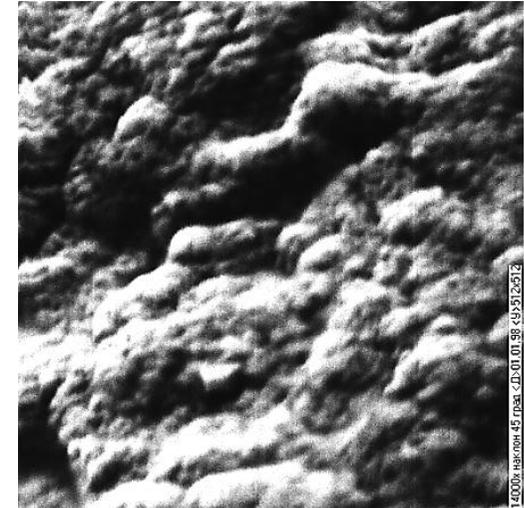


Рисунок П4.15 – Морфология поверхности элемента №2 Увеличение 14000

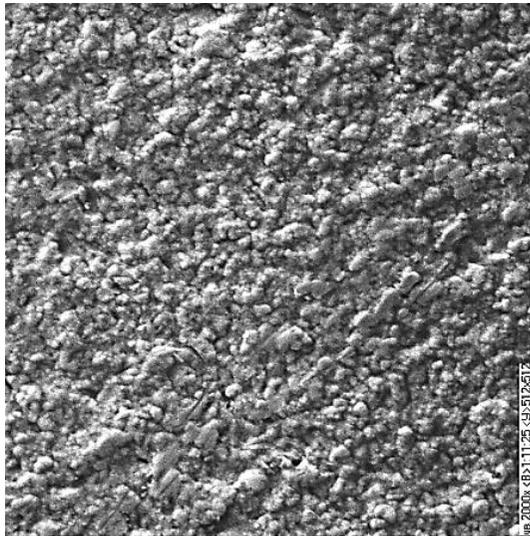


Рисунок П4.13 – Морфология поверхности элемента №4 Увеличение 2000

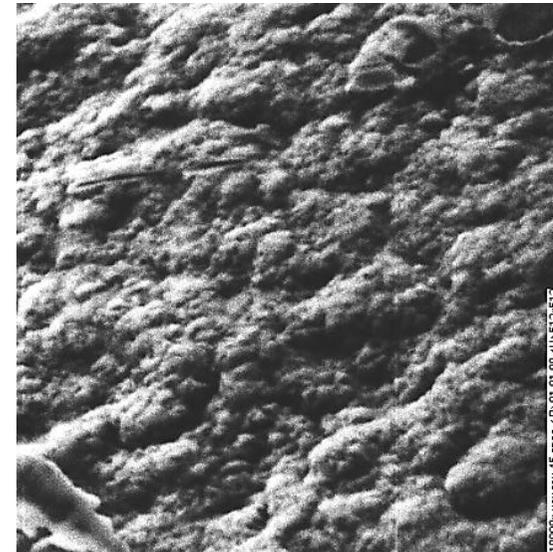


Рисунок П4.14 – Морфология поверхности элемента №4 Увеличение 10000

Химические бескислородные слои

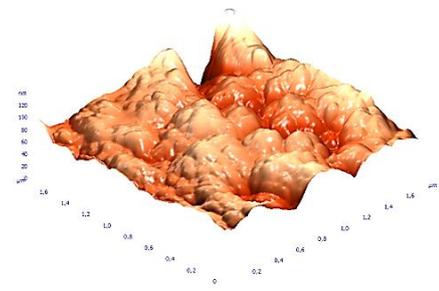
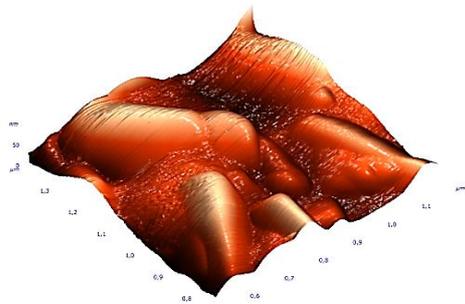
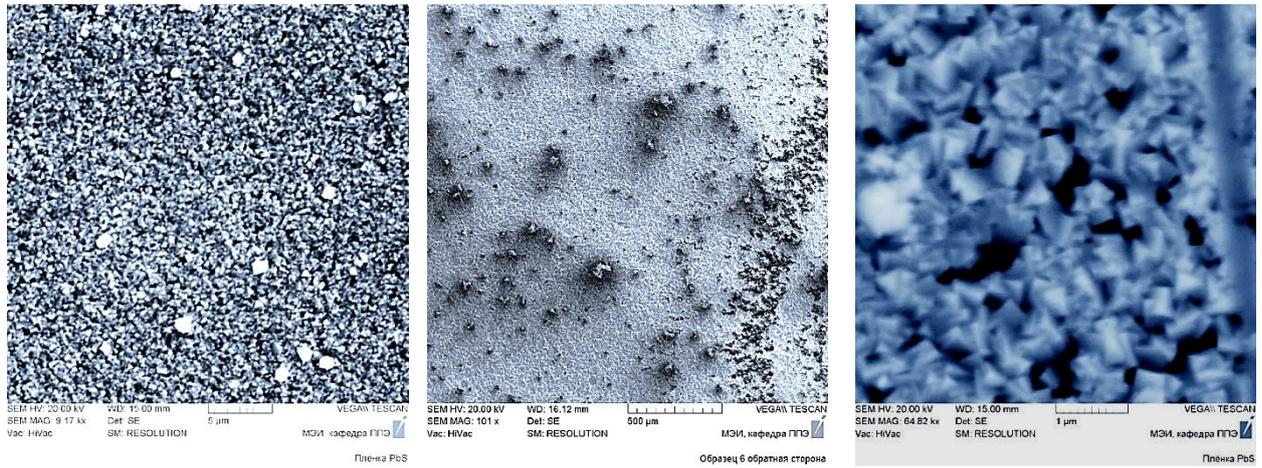


Рисунок П4.16 – Морфология «бескислородных» ФЧЭ (ООО Исследовательский центр Уралсемикондактор), рабочая сторона пластины

Приложение 5



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ФОТОПРИЕМНИКИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОНИЖЕННЫМ УРОВНЕМ ИЗБЫТОЧНЫХ ШУМОВ

Разработка совместно с ОАО «Московский завод «Сапфир»

Назначение

Фотоприемники (ФП) на основе узкозонных полупроводников с начала 60-х годов по настоящее время занимают лидирующее положение в средневолновом инфракрасном диапазоне длин волн (1...5 мкм) оптического излучения.

Область применения

- Системы обнаружения
- Тепловизоры
- Пожарные датчики
- Системы видеонаблюдения

Получение материала и исследования

Для изготовления многоэлементных фотодиодных линеек на основе InSb в ОАО «Московский завод «Сапфир» в течение ряда лет разрабатывалась и в настоящее время широко используется базовая планарная имплантационная технология, основанная на внедрении ионов бериллия с последующим отжигом для формирования p - n перехода. На стадии разработки технологии изготовления многоэлементных фотодиодных линеек большую роль сыграли проводимые в МЭИ исследования частотных спектров плотности мощности шума (СПМШ) при воздействии различных внешних условий.

Использование спектров плотности мощности шума как инструмента, позволило диагностировать различные полупроводниковые приборы, при этом СПМШ (P) имеет несколько составляющих: генерационно-рекомбинационный (ГРШ), дробовой или Джонсона-Найквиста. Разработанная в НИУ МЭИ установка и методика исследования, сочетающая исследование СПМШ приборов при различных напряжениях смещения и искусственное «старение» приборов под воздействием повышенных температур, позволили диагностировать различные полупроводниковые приборы на основе кремния, антимонида индия и сульфида свинца.

Улучшение шумовых свойств ФЧ площадок ярко демонстрируют СПМШ, полученные у двухплощадочных фотодиодов, ФЧ площадки которых имеют форму круга (внутренняя) и кольца (внешняя) при изменении технологии изготовления: переход от глубокой мезопланарной технологии к планарной ионноимплантированной и замена анодного окисла. Как следует из приведенных на рис. 1 кривых, переход к ионноимплантированной планарной технологии позволил существенно снизить шум ФД, особенно на большой кольцевой площадке, при этом в первую очередь уменьшились шумы типа $1/F^\alpha$.

Проведенные исследования позволили оптимизировать технологию фоторезисторов на основе InSb с точки зрения уменьшения шума типа $1/F^\alpha$ (рис. 2).

Развитие нанотехнологий микроэлектроники позволяет перейти к анализу более сложных поликристаллических структур, к которым относятся фоторезисторы на основе халькогенидов свинца (рис. 3.4), в частности на основе PbS.

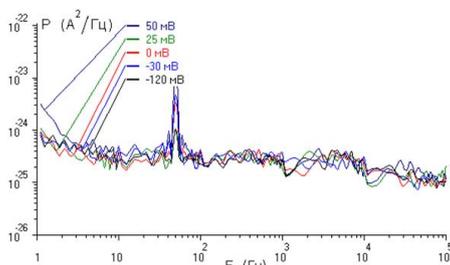


Рис. 1. СПМШ двухплощадочного фотодиода

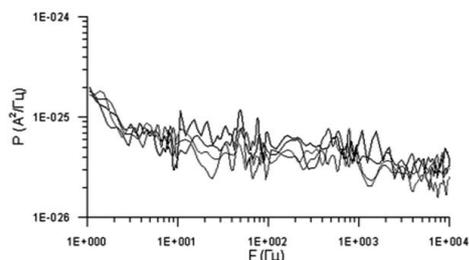


Рис. 2. СПМШ площадок, окисленных в электролите



Рис. 3. Образцы фотодиодов на основе PbS

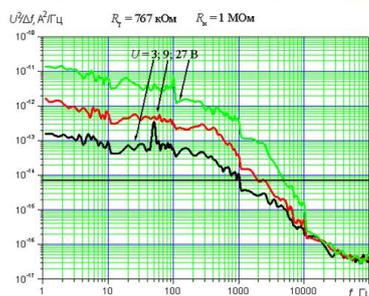


Рис. 4. СПМШ образцов на основе PbS

Степень завершенности разработки

- Опытный образец для лабораторных испытаний

Контактная информация

Мирошникова Ирина Николаевна, профессор каф. ППЭ, НИУ «МЭИ»,
111250, г. Москва, Красноказарменная ул., д. 14,
тел. 8 495 362 71 68, моб. 8 916 797 81 42, MiroshnikovaI@mpel.ru

Приложение 6

ИнтерОПТИК
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ



InterOPTIC
CORPORATION, LIMITED

107497, Москва, Россия
Иркутская ул., д. 7, стр. 9
Тел./факс: (495) 6526002
e-mail: interoptik@yandex.ru

*Research, Development,
Production,
Export – Import*

Russia, 107497, Moscow,
Irkutskaya st., 7, pde 9
Phone/fax: (495) 6526002
e-mail: interoptik@yandex.ru

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «ИнтерОПТИК»,

К.Т.Н., с.н.с.

(должность)

В.Н. Иванидзе

(фамилия, инициалы руководителя организации)



(подпись)

«28» апреля 2016г.

АКТ

о внедрении результатов

диссертационной работы Мирошникова Б.Н.

«Методы управления фотоэлектрическими параметрами фоторезисторов на основе PbS для импульсных оптикоэлектронных систем»

В диссертации Мирошникова Б. Н. изложена разработанная методика исследования структуры и морфологии поверхности поликристаллических фоточувствительных элементов (ФЧЭ) на основе халькогенидов свинца.

Разработанная методика нашла применение в работе, выполненной в ООО «ИнтерОПТИК», «Разработка технологий изготовления перспективных элементов экипировки военнослужащего в целях повышения эффективности применения носимого вооружения, управляемости и защищенности при выполнении им повседневных и боевых задач. Создание технологии производства современных широкоспектральных приемников излучения от 0,5 до 5 мкм на основе халькогенидов свинца, составной частью ОКР «Лепнина», в рамках государственного заказа 13411.1400099.16.013 от 28 мая 2013 г.

Практика показала полезность методики при обработке технологических режимов получения ФЧЭ на основе PbS и PbSe и подтверждает достоверность изложенных в диссертации положений.

Начальник отдела
Химии и фотоприемных устройств

/Молостова А. Ю./

Приложение 7



«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор - проректор по
учебной работе НИУ «МЭИ»



Степанова Т.А.

«27» июня 2016 г.

АКТ

О внедрении результатов
диссертационной работы Мирошника Б.Н.
«Методы управления фотоэлектрическими параметрами фоторезисторов на основе
PbS для импульсных оптикоэлектронных систем»
в учебном процессе НИУ «МЭИ»

В учебный процесс на кафедре Электроники и нанoeлектроники внедрены следующие результаты диссертационной работы аспиранта Мирошника Б.Н.:

1. метод направленного управления параметрами поликристаллических фоточувствительных элементов на базе халькогенидов свинца;
2. метод исследования спектральной плотности мощности шума (СПМШ) фотоприемников.

Указанные результаты включены в учебные курсы «Многоэлементные приемники излучения», «Полупроводниковые приемники оптического излучения», читаемые студентам по направлению подготовки 11.03.04 и 11.04.04 в институте радиотехники и электроники НИУ «МЭИ», а также при подготовке бакалаврских и магистерских выпускных работ.

Заместитель директора ИРЭ МЭИ (ТУ)
докт. техн. наук, профессор

ГРЕБЕНКО Ю.А.

Зам. зав. кафедрой Электроники и нанoeлектроники
кандидат техн. наук, доцент

Варлапов И.Б.