

ФОТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ПЛЁНКАХ $Pb_{1-x}Cd_xS$, ПОЛУЧЕННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

Б.Г. Полевой¹, Д.И. Ненарокомов¹, Д.Е. Живулин¹,
Д.А. Жеребцов¹, А.Г. Воронцов¹, Д.Ю. Годовский²

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

² ООО «Полин Разработки», г. Москва, Российская Федерация

E-mail: polevoibg@susu.ru

Аннотация. Цель работы – получение тонких фоторезистивных плёнок сульфида свинца, легированного кадмием методами магнетронного распыления и электронно-лучевого испарения в вакууме. Описаны методики твердофазного синтеза твердых растворов сульфида свинца-кадмия требуемого состава и спекания керамической мишени для dc-магнетронного распыления. Состав полученных мишеней соответствует гомогенному твердому раствору на основе галенита. Осаждение пленок $Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$ осуществлялось распылением керамической мишени магнетронным dc – распылением на подложки ситалла и кремния. Фазовый состав осажденных пленок соответствует составу распыляемой мишени. Полученные пленки обладают фоторезистивным эффектом. Определены отношения темнового сопротивления к световому, постоянные времени полученных фоторезистивных пленок. Пленки $Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$ на подложках кремния обладают большей чувствительностью по сравнению с пленками, осажденными на ситалл. Осаждение $Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$ и CdS осуществлялось электронно-лучевым испарением из графитового тигля. Плёнки $Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$, осаждённые электронно-лучевым методом, фоторезистивного эффекта не проявили. Наилучшее отношение темнового сопротивления к световому и постоянную времени 25 мкс показали пленки $Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$ на подложке кремния.

Ключевые слова: тонкие плёнки; осаждение в вакууме; фоторезистивные материалы; сульфид кадмия; сульфид свинца.

Введение

Фоторезистивные материалы, чувствительные к видимому и инфракрасному излучению, находят широкое применение в сенсорах, фоторезисторах и фотодетекторах различного назначения. Особую роль в производстве фоторезистивных приборов играют полупроводники в виде тонких пленок сульфида кадмия (CdS) и сульфида свинца (PbS) [1, 2].

Сульфид свинца PbS относится к классу узкозонных полупроводников ($E_g = 0,42$ эВ), обладает наиболее высокой среди известных веществ светочувствительностью в видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Тонкие пленки сульфида свинца широко используются в изготовлении сенсорных элементов, инфракрасных детекторов [3–5], газовых детекторов [6, 7], солнечных панелей [8, 9].

Сульфид кадмия (CdS) – полупроводник с шириной запрещённой зоны около 2,42 эВ. Благодаря такой широкой зоне CdS характеризуется высоким коэффициентом поглощения и высокой фотопроводимостью в видимой области, особенно в пределах 400–600 нм, что делает его перспективным материалом для фотодетекторов и фоторезисторов.

Материалы типа $Pb_{1-x}Cd_xS$ представляют собой твёрдые растворы, в которых ионы Cd^{2+} частично замещают Pb^{2+} в кубической кристаллической решётке сульфида свинца типа $NaCl$ [10, 11]. Такие материалы позволяют настраивать ширину запрещённой зоны путём изменения концентрации Cd (параметра x) [12]. Это делает их перспективными для создания широкополосных фотодетекторов и многоспектральных сенсоров [1, 11].

Тонкие пленки PbS , и $Pb_{1-x}Cd_xS$ обычно получают методами химического осаждения из растворов [1, 3, 10–13].

Описаны примеры осаждения тонких плёнок получения PbS и $Pb_{1-x}Cd_xS$ термическим испарением в вакууме [1,2]. Полученные пленки не являются фоторезистивными и требуют легирования кислородом посредством отжига в кислородсодержащей атмосфере при температуре 500–600 °C или ионной имплантации с последующим отжигом [1, 14].

Отжиг пленок $Pb_{1-x}Cd_xS$, полученных химическим осаждением, также приводит к значительному улучшению фоточувствительности [12].

Основными методами осаждения тонких функциональных слоев в производстве компонентов электронной техники являются магнетронное распыление и электронно-лучевое испарение. Применение указанных методов для осаждения фоторезистивных пленок позволит интегрировать изготовление фотоэлектрических преобразователей в технологические процессы микроэлектроники.

Представляемая работа выполнялась в ЮУрГУ в сотрудничестве с компанией ООО «Полин разработки». В работе изучалась возможность нанесения фоторезистивных слоев $Pb_{1-x}Cd_xS$ и CdS dc-магнетронным распылением и электронно-лучевым испарением.

Известны работы по осаждению фоторезистивных пленок сульфида кадмия методами электронно-лучевого испарения [15], RF-магнетронного распыления [16–18] и изучению структурных и оптико-энергетических свойств полученных тонких пленок [15–18]. Однако нам неизвестны работы по получению фоторезистивных покрытий PbS, $Pb_{1-x}Cd_xS$ методами магнетронного распыления в вакууме, что, очевидно, связано с технической сложностью изготовления керамической распыляемой мишени и процесса напыления.

Цель работы – получение тонких фоторезистивных плёнок сульфида свинца, допированного кадмием методом магнетронного распыления, получение тонких фоторезистивных плёнок сульфида кадмия методом электронно-лучевого испарения.

В работе решались задачи:

1. Синтез твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xS$ требуемого состава и изготовление керамических распыляемых мишеней.
2. Осаждение пленок $Pb_{1-x}Cd_xS$ методом магнетронного распыления.
3. Осаждение пленок сульфида кадмия методом электронно-лучевого испарения порошка CdS в вакууме.
4. Определение влияния условий осаждения, последующего отжига и материала подложки на параметры фоторезистивного эффекта.
5. Изготовление керамических распыляемых мишеней.

В качестве исходных прекурсоров использовались порошки PbS и CdS. Фазовый состав исходных порошков определялся методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV на излучении Cu-K α в диапазоне углов 2θ 5°–90° (рис. 1). Согласно дифрактограмме порошок PbS однофазный и имеет структуру галенита (тип NaCl). Порошок CdS состоит из смеси двух полиморфных форм: преимущественно хоулиита (тип сфалерита) и гринокита (тип вюрцита). Элементный состав порошков был определен с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80 и показал отсутствие примесей.

Три мишени для магнетронного распыления состава (PbS:CdS, ат. %): 94:6; 96:4; 90:10; были изготовлены по керамической технологии, включающей:

1. Взвешивание PbS и CdS.
2. Перетирание смеси исходных компонентов в агатовой ступе.
3. Прессование таблеток из приготовленной смеси при помощи лабораторного пресса. Диаметр пресс-формы 50 мм, давление прессования 75 МПа.
4. Подготовка полученной «зеленой» заготовки к спеканию.

Спрессованная таблетка помещалась в тигель из Al_2O_3 , на дне которого была сформирована «подушка» из механической смеси того же состава толщиной 2–3 мм. Затем таблетка засыпалась слоем механической смеси порошка того же состава. Сверху устанавливался пыж из каолиновой ваты, на который засыпалась графитовая крошка толщиной 10 мм. Поверх графитовой засыпки укладывался пыж из каолиновой ваты и производилась засыпка порошка Al_2O_3 до края тигля. Сверху тигель накрывался крышкой из Al_2O_3 .

5. Спекание: изотермическая выдержка при температуре 750 °C в течение 3 часов с последующим нагревом до 820 °C в течение 2 часов.

6. Механическая обработка при помощи алмазного инструмента. Доведение толщины мишени до заданного значения 3,5–4 мм. После механической обработки мишень промывали в этиловом спирте и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Рентгенофазовый анализ полученных мишеней показал, что все они соответствуют гомогенному твердому раствору на основе галенита. Далее распылению подвергали только мишень состава $Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$, как наиболее перспективного согласно литературным данным [12].

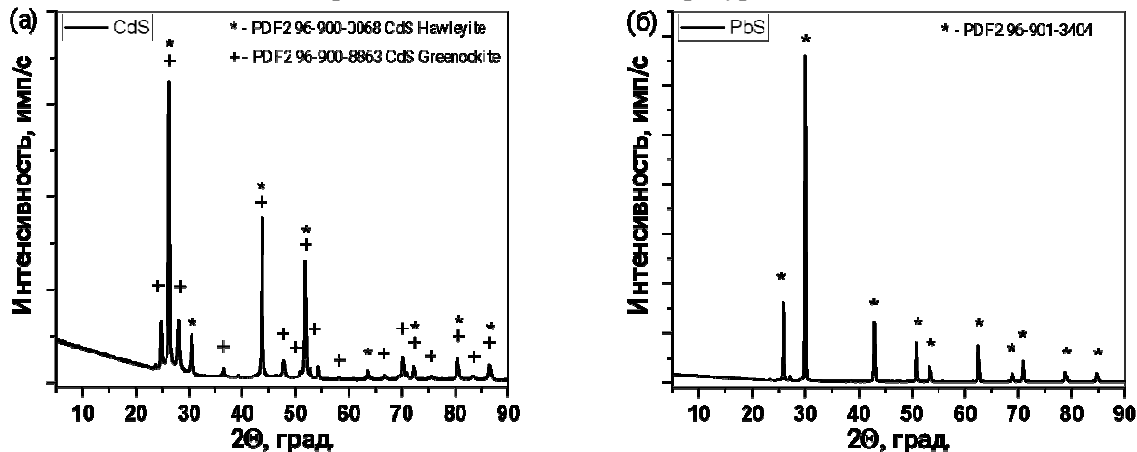


Рис. 1. Дифрактограмма порошка CdS (а) и PbS (б)

1. Осаждение тонких плёнок $Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$

Осаждение пленок $Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$ осуществлялось распылением керамической мишени магнетронным dc-распылением на подложки ситалла и окисленного кремния. Толщина слоя $SiO_2 \sim 500$ нм. Процесс проводился при давлении аргона в камере около 2,5 Па при температуре подложки 250 °С, с расстоянием между мишенью и подложкой ~ 7 см. В результате были получены плёнки толщиной от 50 до 500 нм.

2. Осаждение тонких плёнок $Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$ и CdS

Для сравнения результатов термического воздействия было проведено осаждение состава $Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$, синтезированного в виде порошка химическим методом на кафедре физической химии УрГУ и CdS, заведомо изначально обладающих фоторезистивными свойствами. Ввиду отсутствия распыляемой мишени осаждение проводилось электронно-лучевым испарением порошка из графитового тигля. Процесс осаждения проходил при давлении в камере $8,0 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре подложки 250 °С. Расстояние между тиглем и подложкой ~ 25 см. Скорость осаждения составила ~ 5 Å/с. Конечная толщина плёнки ~ 200 нм.

$Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$ осаждался на подложки из ситалла и кремния, CdS на подложки из керамики, поликора, ситалла и кремния в один цикл напыления.

3. Отжиг полученных плёнок

После осаждения часть образцов дополнительно подвергалась отжигу в муфельной печи при температуре 250 °С в течении одного часа.

4. Нанесение металлических контактов

Для измерения темнового и светового сопротивлений и постоянной времени фоторезистивного эффекта на поверхность пленок были нанесены никелевые контакты. Нанесение контактов проводилось через маску электронно-лучевым распылением никеля из графитового тигля. Процесс проводился при давлении в камере $5,0 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре подложки 250 °С, с расстоянием между мишенью и подложкой ~ 25 см. Толщина контактов составила ~ 200 нм.

5. Результаты и обсуждение

Полученные образцы, до и после отжига, были изучены методами рентгенофазового анализа (рис. 2, табл. 1) и растровой электронной микроскопии (рис. 3).

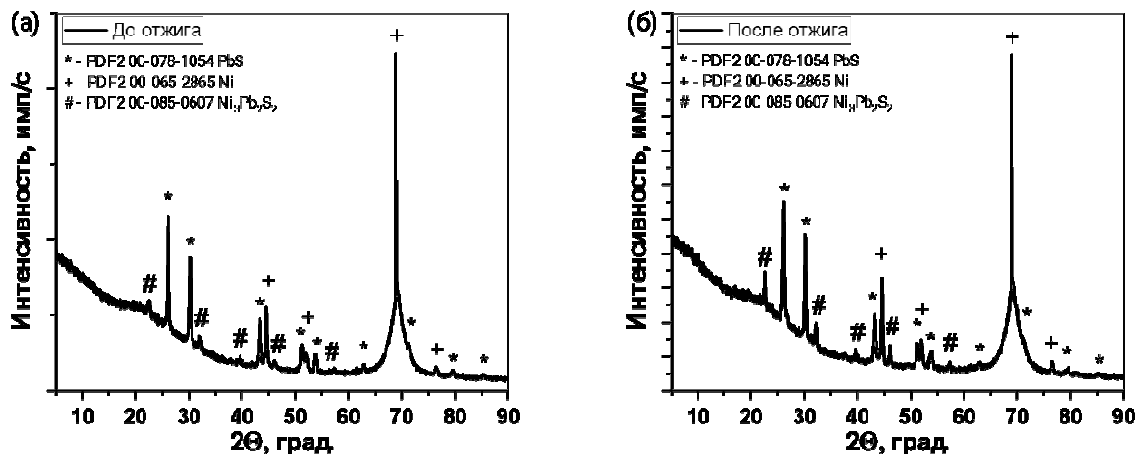


Рис. 2. Результаты фазового анализа образцов $\text{Pb}_{0.96}\text{Cd}_{0.04}\text{S}$ на подложке из кремния до отжига (а) и после отжига (б)

Положение рефлексов дифрактограмм полученных от пленки (см. рис. 2) совпадает с таковыми для мишени. Однако ширина рефлексов от плёнки значительно больше, что свидетельствует о меньших размерах областей когерентного рассеяния. После отжига фазовый состав пленки и размер областей когерентного рассеяния практически не изменились в пределах погрешности. (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав пленок $\text{Pb}_{0.96}\text{Cd}_{0.04}\text{S}$ на подложке кремния, масс. %

		до отжига	после отжига
Галенит	(Pb,Cd)S	31(2)	35(2)
Никель	Ni	52(3)	47(3)
Шандит	$\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	16(2)	18(2)

Изображения образцов пленок во вторичных электронах (см. рис. 3, 4) показали, что морфология поверхности в результате отжига не изменилась. Различия морфологии поверхности между пленками на кремнии и на ситалле вызваны различиями морфологии поверхности подложек.

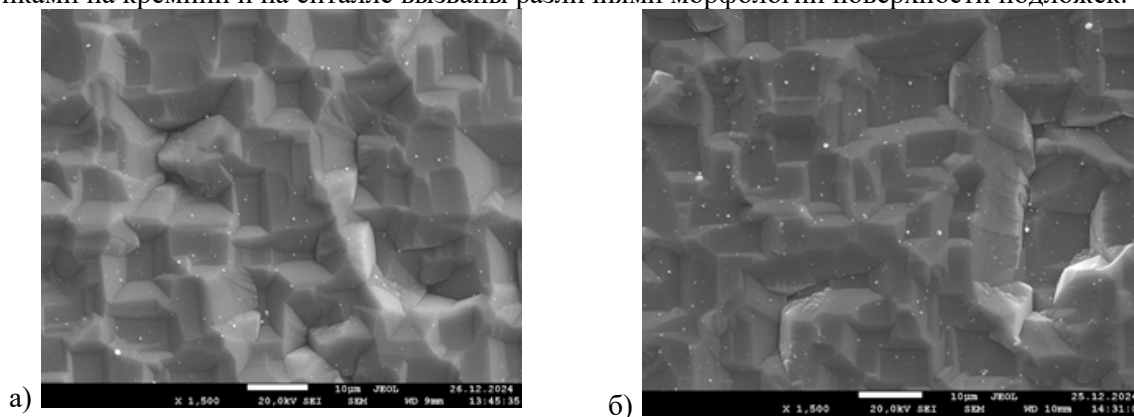


Рис. 3 - Поверхность плёнки $\text{Pb}_{0.96}\text{Cd}_{0.04}\text{S}$ на подложке из кремния до (а) и после отжига (б)

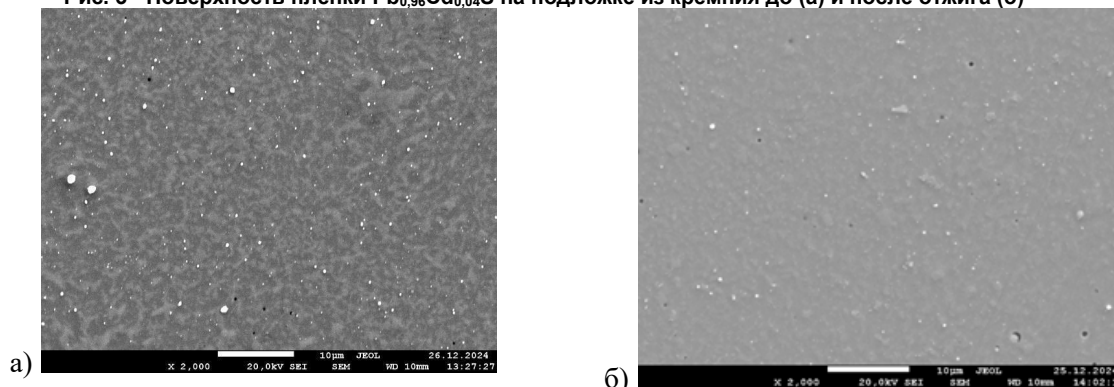


Рис. 4. Поверхность плёнки $\text{Pb}_{0.96}\text{Cd}_{0.04}\text{S}$ на подложке из ситалла до (а) и после отжига (б)

Для полученных плёнок были проведены измерения темнового и светового сопротивлений до и после отжига. Сопротивление между напыленными контактами измерялось мультиметром «АРРА-105N» 0-40 МОм, образец освещался белым светодиодом со световым потоком в 400 люмен.

Для измерения постоянной времени фоторезистивного эффекта была собрана установка (см. рис. 5), состоящая из:

- светодиода, для которого задаётся частота включения (1);
- измерительной ячейки с контактами для подключения образца (2);
- осциллографа «LeCroy (WA112)» (3).

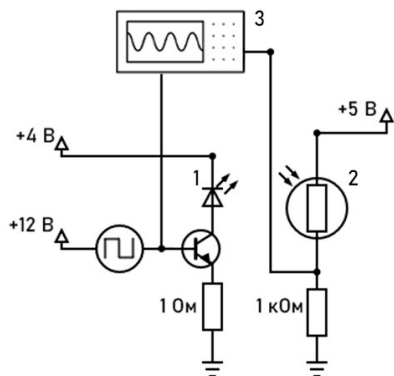


Рис. 5. Схема измерительной установки



Рис. 6. Осциллограмма определения постоянной времени

В процессе проведения измерений полученные образцы прижимались к контактной площадке и освещались светодиодами белого, синего и красного цвета. Для каждого образца проводилось несколько циклов измерения постоянной времени (рис. 6) под каждый цвет светодиода.

Результаты измерений объединены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерений сопротивлений и постоянной времени полученных плёнок

Метод	Распыляемый материал	Толщина, нм	Подложка	$R_{\text{тем}}$, кОм	$R_{\text{тем}}/R_{\text{св}}$, %	После отжига 250 °C, 60 мин.		Постоянная времени от спектра излучения, мкс		
						$R_{\text{тем}}$, кОм	$R_{\text{тем}}/R_{\text{св}}$, %	Белый	Синий	Красный
Э-Л	CdS	200	Керамика	3,9	10,3	72	30,6	500	250	500
			Поликор	9,0	16,7	216	31,9	500	250	500
			Ситалл	2,7	7,4	32	28,1	500	250	500
			Кремний	43	16,3	—	—	125	125	125
Э-Л	$Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$	200	Ситалл	106	0,0	106	0,0	—	—	—
			Кремний	96	0,0	96	0,0	—	—	—
dc-м	$Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$	50	Ситалл	3000	10,0	—	—	*	*	*
dc-м	$Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$	75	Ситалл	505	8,1	1334	10	*	*	75
			Кремний	141	12,1	1000	65	250	50	150
dc-м	$Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$	100	Ситалл	2080	6,7	11300	25,0	*	*	500
			Кремний	153	17,6	20000	75,0	50	25	50
dc-м	$Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$	400	Ситалл	12800	10,9	—	—	*	*	*
			Кремний	2600	80,0	—	—	250	25	125
dc-м	$Pb_{0,96}Cd_{0,04}S$	500	Кремний	1500	73,3	—	—	150	25	125

* – более 1000 мкс;

— – нет данных. Измеряемое сопротивление превышает предел измерений мультиметра.

Осажденные пленки CdS – показали фоторезистивный эффект. Наибольшее отношение темнового сопротивления к световому наблюдается у пленок, на поликоре и кремнии. Отжиг приводит к увеличению темнового сопротивления и отношения темнового сопротивления к световому.

Плёнки $Pb_{0,88}Cd_{0,12}S$, фоторезистивного эффекта не проявили. Термообработка этих образцов также не дала результатов. Видимо, фоторезистивные свойства были утрачены под влиянием высоких температур, создаваемых электронным лучом. Можно отметить, что сопротивление этих образцов значительно меньше чем образцов, обладающих фоторезистивным эффектом.

Плёнки $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$, нанесённые dc-магнетронным распылением, при котором тепловая нагрузка на распыляемое вещество значительно ниже, чем при электронно-лучевом испарении, проявили фоторезистивные свойства. Для измеренных образцов наблюдается тенденция к увеличению темнового сопротивления и отношения темнового сопротивления к световому при увеличении толщины пленки.

Отжиг $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$, также, как и CdS , приводит к кратному увеличению темнового сопротивления и отношения темнового сопротивления к световому.

Наибольшее отношение темнового сопротивления к световому для всех значений толщины наблюдается у пленок, осажденных на кремниевую подложку. Наилучшее отношение показали пленки $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$ толщиной 400 и 500 нм на подложке кремния, 80 % и 73 % соответственно.

Образцы пленок CdS показали постоянную времени в интервале 500–125 мкс (на ситалле). Постоянная времени для пленок $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$ толщиной 50, 75 и 100 нм, осаждённых на ситалл, была измерена только в красном свете ввиду медленной реакции на «синий» и «белый» свет. Наименьшее значение постоянной времени в 25 мкс наблюдалось у образцов пленок $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$ толщиной 100, 400 и 500 нм, на подложках кремния в «синем» свете что сравнимо с таковой у лучших образцов, полученных химическим осаждением [19].

Эффект улучшения фоторезистивных свойств халькогенидов свинца, осажденных на кремниевой подложке, описан в литературе и применяется на практике. В ОАО «НПО «Орион» проведены исследования и изготовлены экспериментальные образцы структур $\text{Si-SiO}_2\text{-PbS}$ и $\text{SiSiO}_2\text{-PbSe}$ обладающих повышенной чувствительностью [20].

В [4] описан фотодетектор на основе квантовых точек Si n -типа и PbS p -типа. Устройство обеспечивает высокую чувствительность – $1,47 \cdot 10^{11}$ Джонсов на длине волны 1540 нм. Утверждается, что фотодетекторы на основе гетероперехода между коллоидными квантовыми точками кремния и сульфида свинца сочетают в себе преимущества кремниевых устройств и коллоидных квантовых точек из сульфида свинца,

По аналогии можно предположить образование гетероперехода на поверхности контакта кристаллов осажденной пленки $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$ с кремниевой подложкой. В пользу этого предположения говорит наличие наибольшего измеренного фоторезистивного эффекта синем свете, тогда как для PbS и $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ характерен максимальный фоторезистивный эффект в инфракрасной и красной области спектра, обусловленный малой шириной запрещенной зоны.

Выводы

1. Цель работы достигнута. Получены тонкие фоторезистивные плёнки сульфида свинца, допированного кадмием, методом магнетронного распыления, получены тонкие фоторезистивные пленки сульфида кадмия методом электронно-лучевого испарения в вакууме.
2. Использованный керамический метод синтеза позволяет получить однофазные керамические мишени $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$, пригодные для DC-магнетронного распыления.
3. Определены параметры процессов напыления в вакууме твердого раствора $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$ магнетронным методом, показано, что состав полученных покрытий соответствует составу исходной мишени, полученные пленки обладают фоторезистивным эффектом.
4. Определены отношения темнового сопротивления к световому, постоянные времени полученных фоторезистивных пленок.
5. Плёнки $\text{Pb}_{0,88}\text{Cd}_{0,12}\text{S}$, осажденные термическим испарением, не обладают фоторезистивным эффектом.
6. Наилучшее отношение темнового сопротивления к световому и постоянную времени 25 мкс показали пленки $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$ на подложке кремния.
7. Пленки CdS , осажденные электронно-лучевым испарением на подложки кремния обладают меньшей постоянной времени по сравнению с пленками CdS , осажденными на поликор, ситалл и керамику и большей постоянной времени по сравнению с пленками $\text{Pb}_{0,96}\text{Cd}_{0,04}\text{S}$.
8. Методом dc-магнетронного распыления в вакууме сульфида свинца, допированного кадмием, возможно получение фоторезистивных пленок с малой постоянной времени.
9. Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейших исследований по осаждению фоторезистивных слоев на основе сульфида свинца методом магнетронного распыления.

Литература

1. Буткевич, В.Г. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца / В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус // Прикладная физика. – 2001. – № 6. – С. 66–112.
2. Characterization of Vacuum Evaporated PbS Thin Films / Sushil Kumar, T.P. Sharma, M. Zulfequar, M. Husain // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 325. – pp. 8–16
3. Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics / S.A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang *et al.* // Nature Materials. – 2005. – Vol. 4, no. 2. – P. 138–142.
4. Inverted Si:PbS Colloidal Quantum Dot Heterojunction-Based Infrared Photodetector / K. Xu, X. Xiao, W. Zhou *et al.* // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12, Iss. 13. – P. 15414–15421.
5. Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity / Z. Sun, Z. Liu, J. Li *et al.* // Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, Iss. 43. – P. 5878–5883.
6. Physically Flexible, Rapid-Response Gas Sensor Based on Colloidal Quantum Dot Solids / H. Liu, M. Li, O. Voznyy *et al.* // Advanced Materials. – 2014. – Vol. 26, Iss. 17. – P. 2718–2724.
7. Mosahebfard, A. Highly Sensitive, Room Temperature Methane Gas Sensor Based on Lead Sulfide Colloidal Nanocrystals / A. Mosahebfard, H. Dehdashti Jahromi, M.H. Sheikhi // IEEE Sensors Journal. – 2016. – Vol. 16, Iss. 11. – P. 4174–4179.
8. Time-Resolved Photoemission to Unveil Electronic Coupling between Absorbing and Transport Layers in a Quantum Dot-Based Solar Cell / C. Gréboval, P. Rastogi, J. Qu *et al.* // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124, no. 42. – P. 23400–23409.
9. High Performance PbS Quantum Dot/Graphene Hybrid Solar Cell with Efficient Charge Extraction / B.-S. Kim, D.C.J. Neo, B. Hou *et al.* // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8, Iss. 22. – P. 13902–13908.
10. Маскаева, Л.Н. Влияние солей кадмия на состав и свойства гидрохимически осажденных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.И. Гусев // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 7. – С. 1065–1071.
11. Ternary $Pb_{1-x}Cd_xS$ Quantum Dot-Based UV-vis-NIR Photoelectrochemical Photodetection with Superior Photoresponsivity and Detectivity / Y. Zhu, Z. Huang, S. Wei *et al.* // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2024. – Vol. 11, Iss. 15. – P. 4568–4575.
12. Ultrapure Thin Films of $CdPbS$ and PbS and Photodetectors based on them were Obtained and Studied for the First Time / R.D. Mukhamedyarov, A.A. Beketova, V.I. Stuk, G.R. Mukhamedyarova // Indian Journal of Physics. – 2024. – Т. 98, № 4. – С. 1229–1246.
13. Селянина А. Д. и др. Структура и свойства двухфазных слоев $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$, полученных химическим осаждением из этилендиамин-цитратной системы / А.Д. Селянина, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин и др. // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, № 4. – С. 408–419.
14. Вейс, А.Н. Энергетический спектр и свойства сульфида свинца с имплантированным кислородом / А.Н. Вейс // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2015. – № 1 (213). – С. 9–20.
15. Properties of CdS Films Deposited by the Electron Beam Evaporation Technique / K. Sivaramamoorthy, S.A. Bahadur, M. Kottaisamy, K.R. Murali // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 503, Iss. 1. – С. 170–176.
16. Оптико-энергетические свойства тонких пленок CdS , полученных методом высокочастотного магнетронного распыления / Р.Ю. Петрусь, Г.А. Ильчук, А.И. Кашуба и др. // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 126, № 3. – С. 299–304.
17. Senthil, K. Structural and Optical Properties of CdS Thin Films / K. Senthil, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass // Applied Surface Science. – 2001. – Vol. 169. – P. 476–479.
18. Moon, B.S. Comparative Studies of the Properties of CdS Films Deposited on Different Substrates by RF Sputtering / B.S. Moon, J.H. Lee, H. Jung // Thin solid films. – 2006. – Vol. 511-512. – P. 299–303.
19. Быстродействующие инфракрасные детекторы обнаружения очагов открытого пламени и тления / А.В. Шнайдер, М.П. Миронов, А.В. Гусельников и др. // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т. 17, № 2. – С. 74–76.

20. Особенности получения и обработки ИК-изображений в матричных фотоприемниках с координатной адресацией на основе халькогенидов свинца / Г.А. Агранов, А.М. Дакин, В.К. Нестеров, С.К. Новоселов // Оптический журнал. – 1996. – № 9. – С. 53–57.

Поступила в редакцию 18 августа 2025 г.

Сведения об авторах

Полевой Борис Григорьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика наноразмерных систем», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: polevoibg@susu.ru.

Ненарокомов Данил Ильич – инженер кафедры «Физика наноразмерных систем», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: nenarokomovdi@susu.ru.

Живулин Дмитрий Евгеньевич – кандидат химических наук, научный сотрудник – РМЛ электромеханических, электронных и электрохимических систем, младший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, доцент кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: zhivulinde@susu.ru.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов», старший научный сотрудник лаборатории экологических проблем постиндустриальной агломерации, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: zherebtcovda@susu.ru.

Воронцов Александр Геннадьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики наноразмерных систем, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1965-1474>, e-mail: vorontsovag@susu.ru.

Годовский Дмитрий Юльевич – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ООО «Полин Разработки», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: dgodovsky@polyn.ai.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2026, vol. 18, no. 1, pp. 81–90*

DOI: 10.14529/mmph260109

PHOTORESISTIC EFFECT IN $PB_{1-x}CD_xS$ FILMS PRODUCED BY VACUUM DEPOSITION

**B.G. Polevoy¹, D.I. Nenarokomov¹, D.E. Zhivulin¹,
D.A. Zherebtsov¹, A.G. Vorontsov¹, D.Yu. Godovskiy²**

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² Polyn Technology LTD, Moscow, Russian Federation

E-mail: polevoibg@susu.ru

Abstract. This paper aims to obtain thin photoresistive films of lead sulfide doped with cadmium using magnetron sputtering and electron beam evaporation in a vacuum. It describes the methods of solid-phase synthesis of lead-cadmium sulfide solid solutions of the required composition and sintering of a ceramic target for DC magnetron sputtering. The composition of the resulting targets corresponds to a homogeneous solid solution based on galena. $Pb_{0.96}Cd_{0.04}S$ films were deposited by sputtering a ceramic target with magnetron DC spraying onto sital and silicon substrates. The phase composition of the deposited films corresponds to that of the sputtered target and the resulting films exhibit a photoresistive effect. The authors determined the dark-light resistance ratio and time constants of the obtained photoresistive films. $Pb_{0.96}Cd_{0.04}S$ films on silicon substrates exhibit higher sensitivity compared to those deposited on sital. $Pb_{0.88}Cd_{0.12}S$ and CDs were deposited by electron beam evaporation from a graphite crucible.

ble. $Pb_{0.88}Cd_{0.12}S$ films deposited using the electron beam method showed no photoresistive effect. The best dark-light resistance ratio and a time constant of 25 microseconds were demonstrated by $Pb_{0.96}Cd_{0.04}S$ films on a silicon substrate.

Keywords: thin films; vacuum deposition; photoresistive materials; cadmium sulfide; lead sulfide.

References

1. Butkevich V.G., Bochkov V.D., Globus E.R. Fotopriemniki i fotopriemnye ustroystva na osnove polikristallicheskikh i epitaksial'nykh sloev khal'kogenidov svintsa (Photodetectors and Photodetector Devices based on Polycrystalline and Epitaxial Layers of Lead Chalcogenides). *Prikladnaya fizika*, 2001, no. 6, pp. 66–112. (in Russ.).
2. Kumar Sushil, Sharma T.P., Zulfequar M., Husain M. Characterization of Vacuum Evaporated PbS Thin Films. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, Vol. 325, P. 8–16. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)01272-3
3. McDonald S.A., Konstantatos G., Zhang S., Cyr P.W., Klem E.J.D., Levina L., Sargent E.H. Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics. *Nature Materials*, 2005, Vol. 4, no. 2, pp. 138–142. DOI: 10.1038/nmat1299
4. Xu K., Xiao X., Zhou W., Jiang X., Wei Q., Chen H., Deng Z., Huang J., Chen B., Ning Z. Inverted Si:PbS Colloidal Quantum Dot Heterojunction-Based Infrared Photodetector. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, Vol. 12, Iss. 13, pp. 15414–15421. DOI: 10.1021/acsami.0c01744
5. Sun Z., Liu Z., Li J., Tai G.-A., Lau S.-P., Yan F. Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity. *Advanced Materials*, 2012, Vol. 24, Iss. 43, pp. 5878–5883. DOI: 10.1002/adma.201202220
6. Liu H., Li M., Voznyy O., Hu L., Fu Q., Zhou D., Xia Z., Sargent E.H., Tang J. Physically Flexible, Rapid-Response Gas Sensor Based on Colloidal Quantum Dot Solids. *Advanced Materials*, 2014, Vol. 26, Iss. 17, pp. 2718–2724. DOI: 10.1002/adma.201304366
7. Mosahebfard A., Dehdashti Jahromi H., Sheikhi M.H. Highly Sensitive, Room Temperature Methane Gas Sensor Based on Lead Sulfide Colloidal Nanocrystals. *IEEE Sensors Journal*, 2016, Vol. 16, no. 11, pp. 4174–4179. DOI: 10.1109/JSEN.2016.2546966
8. Gréboval C., Rastogi P., Qu J., Chu A., Ramade J., Khalili A., Dabard C., Dang T.H., Cru-guel H., Ouerghi A., Witkowski N., Silly M.G., Lhuillier E. Time-Resolved Photoemission to Unveil Electronic Coupling between Absorbing and Transport Layers in a Quantum Dot-Based Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, Vol. 124, no. 42, pp. 23400–23409. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c06751.s001
9. Kim B.-S., Neo D.C.J., Hou B., Park J.B., Cho Y., Zhang N., Hong J., Pak S., Lee S., Sohn J.I., Assender H.E., Watt A.A.R., Cha S.N., Kim J.M. High Performance PbS Quantum Dot/Graphene Hybrid Solar Cell with Efficient Charge Extraction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, Vol. 8, Iss. 22, pp. 13902–13908. DOI: 10.1021/acsami.6b02544
10. Maskaeva L.N., Markov V.F., Gusev A.I. The Effect of Cadmium Salts on the Composition and Properties of Hydrochemically Precipitated $Cd_xPb_{1-x}S$ Solid Solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, Vol. 49, Iss. 7, pp. 971–977.
11. Zhu Y., Huang Z., Wei S., Hu Y., Chen H., Wang M., Zi Y., Huang W. Ternary $Pb_{1-x}Cd_xS$ Quantum Dot-Based UV-vis-NIR Photoelectrochemical Photodetection with Superior Photoresponsivity and Detectivity. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, Vol. 11, Iss. 15, pp. 4568–4575. DOI: 10.1039/d4qi01176g
12. Mukhamedyarov R.D., Beketova A.A., Stuk V.I., Mukhamedyarova G.R. Ultrapure Thin Films of CdPbS and PbS and Photodetectors based on them were Obtained and Studied for the First Time. *Indian Journal of Physics*, 2024, Vol. 98, no. 4, pp. 1229–1246. DOI: 10.1007/s12648-023-02899-2
13. Selyanina A.D., Maskaeva L.N., Voronin V.I., Selyanin I.O., Anokhina I.A., Markov V.F. Structure and Properties of Two-Phase $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ Films Obtained by Chemical Deposition from the Ethylenediamine-Citrate System. *Semiconductors*, 2022, Iss. 4, p. 279. DOI: 10.21883/SC.2022.04.53234.9783
14. Veis A.N. The Energy Spectrum and Some Properties of Lead Sulphide Implanted with Oxygen. *St. Petersburg Polytechnic University Journal: Physics and Mathematics*, 2015, no. 1 (213), pp. 9–20. DOI: 10.5862/JPM.213.1

15. Sivaramamoorthy K., Bahadur S.A., Kottaisamy M., Murali K.R. Properties of CdS Films Deposited by the Electron Beam Evaporation Technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, Vol. 503, Iss. 1, pp. 170–176. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.04.227
16. Petrus R.Yu., Ilchuk H.A., Kashuba A.I., Semkiv I.V., Zmiiivska E.O. Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering. *Spectroscopy of Condensed States*, 2019, Vol. 126, pp. 220–225. DOI: 10.1134/S0030400X19030160
17. Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass S. K. Structural and Optical Properties of CdS Thin Films. *Applied surface science*, 2001, Vol. 169, pp. 476–479. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00732-7
18. Moon B.S., Lee J.H., Jung H. Comparative Studies of the Properties of CdS Films Deposited on Different Substrates by RF Sputtering. *Thin Solid Films*, 2006, Vol. 511-512, pp. 299–303. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.11.080
19. Shnayder A.V., Mironov M.P., Gusel'nikov A.V., Markov V.F., Maskaeva L.N. Bystrodeystvuyushchie infrakrasnye detektory obnaruzheniya ochagov otkrytogo plameni i tleniya (High-Speed Infrared Detectors for Detecting Open Flames and Smoldering). *Pozharovzryvbezopasnost'*, 2008, Vol. 17, no 2, pp. 74–76. (in Russ.).
20. Agranov G.A., Dakin A.M., Nesterov V.K., Novoselov S.K. Osobennosti polucheniya i obrabotki IK-izobrazheniy v matrichnykh fotopriemnikakh s koordinatnoy adresatsiey na osnove khal'kogenidov svintsya (Features of Obtaining and Processing IR Images in Matrix Photodetectors with Coordinate Addressing Based on Lead Chalcogenides). *Opticheskiy zhurnal*, 1996, no. 9, pp. 53–57. (in Russ.).

Received August 18, 2025

Information about the authors

Polevoy Boris Grigor'evich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Department of Physics of Nanoscale Systems, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: polevoibg@susu.ru.

Nenarokomov Danil Il'ich is Engineer, Department of Physics of Nanoscale Systems, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: nenarokomovdi@susu.ru.

Zhivulin Dmitriy Evgen'evich is Cand. Sc. (Chemical), Researcher at the RML of Electromechanical, Electronic and Electrochemical Systems, Junior Researcher at the Crystal Growth Laboratory, Associate Professor of the Department of Materials Science and Physics-Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: zhivulinde@susu.ru.

Zherebtsov Dmitriy Anatol'evich is Dr. Sc. (Chemical), Senior Researcher at the Department of Materials Science and Physics-Chemistry of Materials, Senior Researcher at the Laboratory of Environmental Problems of Post-Industrial Agglomeration, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: zherebtcovda@susu.ru.

Vorontsov Alexander Gennadevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Nanoscale Systems Physics Department, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1965-1474>, e-mail: vorontsovag@susu.ru.

Godovskiy Dmitriy Yul'evich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Chief Scientist Officer, Polyn Technology LTD, Moscow, Russian Federation, e-mail: dgodovsky@polyn.ai.