

用铜和氯掺杂的 CdS-CdSe 双层 光电导膜的性质*

顾培夫 李海峰 叶辉 刘旭 唐晋发

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 对掺 Cu 和 Cl 的 CdS-CdSe 双层光电导膜的暗电导和亮电导与掺杂浓度及 Cu/Cl 比的关系、响应时间和光谱响应进行了研究。试验发现: 适当的 Cu/Cl 掺杂比可使暗电导降低而亮电导提高; 掺杂薄膜的响应时间可达 5~10 ms, 而对未掺杂薄膜, 一般为数百毫秒; 随着 CdSe 浓度增加, 光学吸收变大, 光谱响应向长波移动。

关键词 液晶光阀, 光电导膜 光电特性。

1 引 言

利用某些材料的光电效应, 容易将光信号转换成电信号, 因而它有着极其广泛的应用价值。

Ⅱ-Ⅵ族化合物是一类重要的光电导材料, 特别是 CdS 和 CdSe, 它们具有很高的灵敏度, 因而常被用来制造太阳能电池和薄膜晶体管(TFT)。在 70 年代末, 美国休斯公司就成功地用 CdS 制成了液晶光阀空间光调制器。上海光学仪器研究所在五年前也成功地研制成 CdSe 液晶光阀。在过去 20 年中, 人们对未掺杂的 CdS 膜的研究已比较深入^[1, 2], 对掺 Cu^[3, 4]、Ag^[5]、In^[6, 7]、Al^[8]和 Bi^[9, 10]等杂质的 CdS 或 CdSe 膜也都有过报道, 但这些研究都限于太阳能电池方面的应用, 且均限于 CdS 或 CdSe 单种化合物。

由于 CdS 膜和 CdSe 膜各具优缺点, 比如说, CdS 膜的光电导灵敏度较高, 光谱响应波长较短, 但响应速度较慢; 而 CdSe 虽灵敏度比 CdS 低, 但光谱响应波长较长, 光吸收大, 响应速度较快。因此, 提出采用双层 CdS-CdSe 膜, 并掺入多重杂质——Cu 和 Cl, 通过调节 CdS 和 CdSe 的厚度和杂质浓度及 Cu/Cl 杂质比, 获得了高灵敏度和快响应时间的光电导膜。用它作为液晶光阀(LCLV)的光电导层, 使液晶光阀具有高的对比度和快的响应速度。

本文简要介绍 CdS-CdSe 双层光电导膜的试验及结果, 并对主要特性作了讨论。

2 实验简述

膜层是在北京仪器厂 DMD-450 镀膜机上用真空热蒸发制备的。CdS 和 CdSe 是高纯多

* 国家自然科学基金资助项目。

晶材料，为了实施掺杂，CdS 或 CdSe 可事先与 Cu 和 Cl 混合，然后同源蒸发；也可将 CdS、CdSe、Cu 和 Cl 分别蒸发，然后在空气中烘烤扩散。衬底是镀有 ITO 膜的玻璃或光纤面板，CdS 和 CdSe 的厚度一般分别为 $4 \mu\text{m}$ 和 $2 \mu\text{m}$ ，二层的总厚度约为 $6 \mu\text{m}$ 。蒸发速率是用石英晶体控制的。

暗电导和亮电导是用一个锁相放大器并接一个 100Ω 的电阻和一个校正电容来测量的(图 1)。电极分别是 ITO 膜和导电橡胶。信号发生器的输出电压为 $0\sim 20 \text{ V}$ ，频率为 $0\sim 10 \text{ kHz}$ 。响应时间是用一个接有负载电阻 $64 \text{ k}\Omega$ 的示波器测定的(图 2)。光谱响应是用一套窄带滤光片通过测量亮、暗态时的电导率得到的。

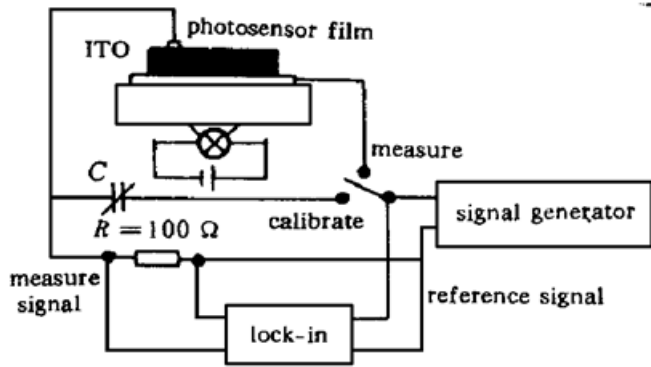


Fig. 1 Schematic of photo-conductivity measurement

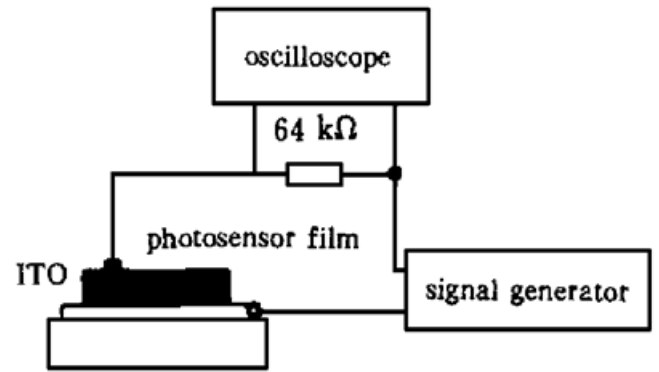


Fig. 2 Schematic of response time measurement

3 结果和讨论

3.1 暗电导和亮电导

图 3(a) 表示光电导膜的等效电路。在二极管效应不大的情况下，其等效电路可以简化成图 3(b) 所示的形式。在这个电路中，光照使 R 值减小而 C 值增加。因此，照明区的电流大于未照明区。这个电流差便可驱动液晶光阀中的液晶。



Fig. 3 Equivalent circuit of photo-sensor

为了测定光导层的电阻和电容，可用下式来表示流过电阻的电流 I_r 和流过电容的电流 I_c ,

$$I = U \left(\frac{1}{R + j\omega C} \right) = I_r + I_c$$

根据本文的测量方法， $U = 5 \text{ V}$ ， $R_1 = 100 \Omega$ ，接触面积为 0.3 cm^2 。则光导层的电阻 R 、电导率 σ 、电容 C 和容抗 X_c 可表示为

$$\begin{aligned} I_r &= U_r/100 \quad (\text{A}) \\ R &= 5/I_r \quad (\Omega) \\ \sigma &= d/0.3R \quad (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

$$I_c = U_c/100 \quad (\text{A})$$

$$C = U_c/(2\pi f \times 500) \quad (\text{F})$$

$$X_c = 5/I_c \quad (\Omega)$$

式中 U_r 和 U_c 分别为电阻和电容上的电压降。表 1 列出了一个掺 Cu 和 Cl 的 CdS 和 CdSe 双层膜的结果。为了便于比较, 表 2 列出了掺杂和未掺杂单层和双层结构的光导层的亮暗电导。从表 2 可知, 掺杂使暗电导降低, 特别是在掺杂浓度比为 $\text{Cu} \cdot (\text{CdS}-\text{CdSe}) = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ 和 $\text{Cl}/\text{Cu} = 3/2$ 时更为显著。

Table 1. Typical results of photo-sensor with modulated frequency of 200 Hz

parameters	intensity of illumination	
	dark	3000 lx
U_r / V	5×10^{-8}	1.2×10^{-2}
I_r / A	5×10^{-7}	1.2×10^{-4}
R / Ω	1×10^7	4.2×10^4
$\sigma / (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	3.3×10^{-7}	8×10^{-5}
U_c / V	3.2×10^{-4}	1.4×10^{-3}
I_c / A	3.2×10^{-6}	1.4×10^{-5}
C / pF	509	2229
X_c / Ω	1.6×10^6	3.6×10^5
$I_{\text{total}} / \text{A}$	3.2×10^{-6}	1.2×10^{-4}
$Z_{\text{total}} / \Omega$	1.557×10^6	4.167×10^4
switch ratio (I_i/I_d)	37.4	

Table 2. Properties of various photosensors measured under DC voltage of 5 V

sample	dark conductivity $/ (10^{-9} \text{ A})$	photoconductivity $/ (10^{-9} \text{ A})$	number of sample
undoped double layers	$10^3 \sim 2 \times 10^4$	$> 2 \times 10^4$	3
$\text{Cu} \cdot \text{CdS} = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ $\text{Cl}/\text{Cu} = 3/2$	1~ 50	$100 \sim 2 \times 10^4$	12
$\text{Cu} \cdot \text{CdSe} = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ $\text{Cl}/\text{Cu} = 3/2$	1~ 5	$40 \sim 5 \times 10^3$	7
$\text{Cu} \cdot (\text{CdS}-\text{CdSe}) = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ $\text{Cl}/\text{Cu} = 3/2$	0.2~ 5	$800 \sim 2 \times 10^4$	16
$\text{Cu} \cdot (\text{CdS}-\text{CdSe}) = 1 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ $\text{Cl}/\text{Cu} = 3/2$	1~ 300	$100 \sim 2 \times 10^3$	5
$\text{Cu} \cdot (\text{CdS}-\text{CdSe}) = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ $\text{Cl}/\text{Cu} = 1/1$	0.5~ 12	$50 \sim 2 \times 10^4$	5
$\text{Cu} \cdot (\text{CdS}-\text{CdSe}) = 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 1 \text{ g}$ $\text{Cl}/\text{Cu} = 8/1$	2~ 5000	$20 \sim 1 \times 10^4$	3

分析其原因是因为 CdS 和 CdSe 都是 n 型导电材料, 不呈 p 型导电。CdS 和 CdSe 中的 Cd 空位为受主, S 或 Se 空位为施主。其施主能级距导带底很近, 只有 0.03 eV, 但受主能级离价带顶为 0.6~ 1.0 eV, 因此, 在室温下, 它们无空穴导电。如果掺入能替代 Cd 原子的杂质 Cu, 则形成受主深能级, 掺入 Cl 替代 S 或 Se, 形成施主能级。当施主杂质比受主杂质多

时, CdS 和 CdSe 呈 n 型导电, 而当受主杂质多于施主杂质时, 形成绝缘体。这意味着随着 Cl 施主杂质的增加, 暗电导和亮电导都迅速上升。在一定的 Cl 杂质浓度下, 亮暗电导比可达到极大值。而 Cu 作为受主杂质起着相反的作用, 也就是它引起亮暗电导下降, 特别是暗电导, 所以通过调节 Cl/Cu 杂质比, 亮暗电导比可望达到最大值。

未掺杂的 CdS 和 CdSe 膜的光电导几乎为零, 这是因为膜层中有多余的 Cd 而存在大的电子密度, 所以在光照下不改变载流子浓度。但若将其在空气中烘烤后, 亮暗电导下降, 光电导性增加。这是因为氧作为受主杂质, 产生相反的载流子, 其作用与掺杂 Cu 类似。

光电导性除了光生载流子浓度外, 还与载流子寿命和迁移率有关。被 Cu 取代的 Cd 离子位置上由于形成负电中心, 这种陷阱中心的引入会显著提高空穴寿命。在没有陷阱中心时, 空穴寿命约为 $10^{-7} \sim 10^{-11}$ s, 引入陷阱中心后, 可达 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ s。就迁移率而言, 室温下 CdS 和 CdSe 大约为 $0.5 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, CdSe 的迁移率比 CdS 大一些。掺杂后, 它们的迁移率可增加 2~ 3 个数量级。可见掺杂对 CdS 和 CdSe 的光电导性起着决定性作用。

光电导膜分成二层, 第一层为 CdS, 第二层为 CdSe。CdS 在大部分可见光区是透明的, 而 CdSe 的吸收边缘在 700 nm 附近, 因此二层结构显示出二个显而易见的优点: 1) 使光电导膜的吸收率增加, 因为透过 CdS 而未被 CdS 吸收的那一部分光可重新被 CdSe 吸收; 2) 在 CdS 和 CdSe 界面上易形成一异质结。这二点均会使亮暗电导比得到改善。

3.2 响应时间

光电导膜的响应时间(上升时间和下降时间)是与许多因素密切相关的复杂参数, 特别是输入光强度、脉冲时间、驱动频率和电压等。在本文的实验中, 响应速度是用示波器显示的。可以看到, 光电导层的正向电压和反向电压波形是非对称的, 这说明在表面确实存在着一个异质结。测量表明, 对大部分 CdS-CdSe 双层结构的光电导膜, 响应时间为 5~ 6 ms(上升沿)和 7~ 8 ms(下降沿), 少数光电导层的下降时间可达 10 ms 左右。对未掺杂的 CdS-CdSe 光电导层, 响应时间一般为 100~ 200 ms, 而未掺杂的 CdS 光电导膜可长达 400~ 500 ms。响应速度强烈地取决于照明光强。若用白光照明, 当输入照度从 100 lx 上升到 3000 lx 时, 对典型的 CdS-CdSe 光电导膜, 上升时间从 6 ms 下降到 4 ms, 而下降时间从 7 ms 变化到 5 ms。

3.3 光谱响应

图 4 表示 CdS、CdSe 单层膜和 CdS-CdSe 双层膜在掺杂和未掺杂情况下的光电导光谱响应。可以看出, 在 Cu-Cl 双重掺杂的条件下, 对 CdS、CdS-CdSe 和 CdSe 光电导膜的最大响应波长分别为 560 nm、710 nm 和 770 nm。双层膜与单层 CdS 相比, 不仅波长向长波移动, 而且响应峰大大展宽, 这对于提高光电导膜的光灵敏度是有益的。此外, 光谱响应的极大位置可以通过调节 CdS 和 CdSe 的厚度比来进行调节, 以满足实际使用要求。

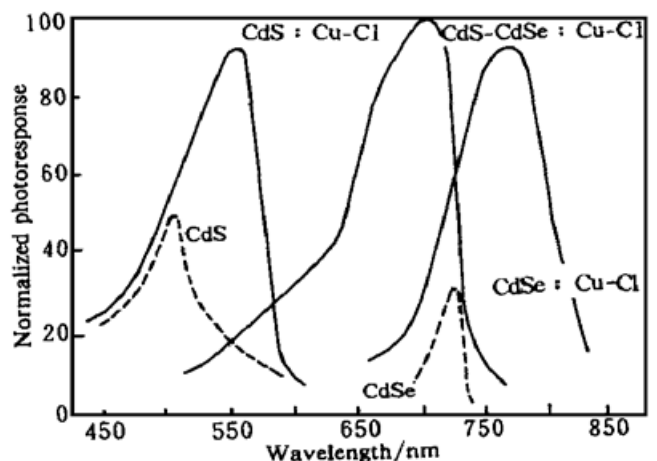


Fig. 4 Photoconductive spectral response of copper- and chlorine-doped CdS, CdSe and CdS+ CdSe films baked in air at 380°C

结 论 用 Cu 和 Cl 掺杂的 CdS-CdSe 双层膜, 亮暗电导比可达 $10^3 \sim 10^4$, 响应速度可达 5~ 6

ms, 光灵敏度一般为 $10\sim 20\text{ mW/cm}^2$ 。这种光电导层能满足液晶光阀的使用。用此光电导膜制成的液晶光阀获得了对比约为 $100\cdot 1$ (白光), 或 $1800\cdot 1$ (He-Ne 激光)、响应速度约为 30 ms 的优良性能, 并已成功地用于液晶光阀大屏幕投影系统。

参 考 文 献

- [1] Ray S, Banerjee R, Barua A K. Properties of vacuum-evaporated CdS thin films. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**(10) : 1889~ 1895
- [2] Buragohain M, Barua K. Photoconductivity of vacuum deposited CdSe films. *Thin Solid Films*, 1983, **99**(2) : L1~ L3
- [3] Sharma P K, Shroff N, Pillai P K C. Photoconductivity and dark conductivity of ZnCdS (Ag) and CdSSe(Cu) mixed systems. *J. Electrostat.*, 1987, **19**(3) : 235~ 242
- [4] Porada Z, Schabowska-Osiowska E. Photoangular effect in CdS(Cu, Cl) thin films. *Thin Solid Films*, 1989, **175** : 249~ 253
- [5] Sathyalatha K C, Uthanna S, Reddy P J. Electrical and photoconducting properties of vacuum evaporated pure and silver-doped CdSe films. *Thin Solid Films*, 1989, **174** : 233~ 238
- [6] Wolfe R. *Applied Solid State Research*. New York: Academic Press, 1975, **5** : 273~ 274
- [7] Bertan E, Morenza J L, Esteve J. Dependence of transport parameters on thickness in polycrystalline CdS thin films. *Thin Solid Films*, 1985, **123**(4) : 297~ 306
- [8] Jatar S, Rastogi A C, Bhide V G. *Pramana*, 1978, **10** : 477
- [9] Ray S, Banerjee R, Barua A K. The properties of Bismuth-doped vacuum-evaporated CdS films. *Thin Solid Films*, 1981, **79**(2) : 155~ 160
- [10] Gu P F, Chen H G, He X T *et al.*. Bismuth-doped thermal evaporated CdS photoconductive films. *Optronics Lasers*, 1992, **3**(1) : 22~ 26

The Properties of CdS and CdSe Double Layered Films Doping with Copper and Chlorine

Gu Peifu Li Haifeng Ye Hui Liu Xu Tang Jinfa

(The State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 4 May 1998; revised 30 July 1998)

Abstract The effect of doping with copper and chlorine on various properties of vacuum-evaporated CdS and CdSe double layers has been studied. The properties specifically studied including: (1) the dark conductivity and photo-conductivity as functions of the doping concentration and the ratio of copper to chlorine, (2) the response time of various photo-conductive films and (3) the spectral response. It was found that the dark conductivity decreases and the photo-conductivity increases significantly if the ratio of Cu to Cl is suitable. The response time was about 5~ 10 ms for doping films and more than 100 ms for undoping ones. The optical absorption increases and the spectral response moves to a longer wavelength as the concentration of CdSe increases. The response wavelength can be changed by adjusting the thickness ratio of CdS to CdSe.

Key words liquid crystal light valve, photo-sensor films, photo-sensor properties.