

МУХАМЕДЗЯНОВ ХАФИЗ НАУФАЛЕВИЧ



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДОВ СВИНЦА
И ОЛОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ИК-ДЕТЕКТОРОВ**

Специальность 05.17.02 – Технология редких,
рассеянных и радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ЕКАТЕРИНБУРГ – 2010

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии
ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор Маскаева Лариса Николаевна
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор, Десятник Василий Никифорович доктор технических наук, профессор, Барбин Николай Михайлович
Ведущая организация	ФГУП «Уральский научно- исследовательский химический институт с опытным заводом» (ФГУП «УНИИМ с ОЗ»), г. Екатеринбург


Защита состоится «01» ноября 2010 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.285.09 при УрФУ по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, зал ученого совета И-420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Автореферат разослан « » сентября 2010 г.

Отзыв на автореферат, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ученому секретарю диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

 Ямщиков Л.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наиболее узким звеном в развитии тепловизионной техники являются высокочувствительные и доступные материалы для регистрации и преобразования ИК-излучения. Тепловидение позволяет проводить температурный мониторинг атмосферы, земной поверхности, изучать небесные тела, вести поиск полезных ископаемых, составлять температурные карты объектов. Оно используется в приборах ночного видения, ракетной технике, для предотвращения чрезвычайных ситуаций. Наиболее информативны для этих целей средний (3–5 мкм) и дальний (5–14 мкм) диапазоны ИК-спектра.

К перспективным материалам, способным регистрировать ИК-излучение, следует отнести твердые растворы замещения в системе селенид свинца–селенид олова (II). Их уникальность заключается в присущей им инверсии зон проводимости при формировании общей структуры PbSe-SnSe , в результате чего наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны твердого раствора с увеличением содержания в нем олова и расширения диапазона спектральной чувствительности в дальнюю область ИК-спектра.

Главной проблемой в производстве фотодетекторов на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ является создание тонкопленочной технологии. Очевидно, что производство и широкое применение ИК-детекторов на основе этого материала возможно при наличии высокопроизводительного способа, обеспечивающего требуемую воспроизводимость функциональных характеристик при низкой себестоимости. Указанными качествами обладает технология гидрохимического осаждения, но к настоящему времени для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ она не разработана.

Актуальность выполненных исследований подтверждается их включением в план единого заказ-наряда УрФУ по направлению “Разработка физико-химических основ получения из водных сред материалов на основе халькогенидов, оксидов и галидов металлов с широким спектром заранее заданных электрофизических и химических свойств” (1999–2010 гг.), а также поддержкой работы Российским фондом фундаментальных исследований: № 05-08-50249-а (2005-2006 гг.); № 06-03-08103-офи (2006–2007 гг.)

Целью диссертационной работы являлась разработка и оптимизация эффективной технологии получения пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ методом гидрохимического осаждения для создания высокочувствительных ИК-детекторов и исследование их фотоэлектрических и эксплуатационных свойств. Работа была построена на сравнительном исследовании пленок, полученных как путем гидрохимического соосаждения PbSe и SnSe, так и их послойного осаждения с последующей термообработкой.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить области совместного осаждения селенидов свинца и олова (II) в реакционных смесях с различными комплексообразующими агентами и выбором перспективных составов.

2. Исследовать и оптимизировать технологические условия синтеза пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ путем совместного осаждения селенидов свинца и олова (II).

3. Исследовать и оптимизировать технологические условия послойного осаждения селенидов свинца и олова (II) с формированием тонкопленочных композиций.

4. Оптимизировать технологические параметры термосенсибилизации слоев, полученных соосаждением PbSe и SnSe и тонкопленочных композиций $(SnSe-PbSe)_n$ с изучением состава, структуры, морфологии и фоточувствительных свойств.

5. Провести сравнительные исследования фотоэлектрических и спектральных характеристик полученных по различным технологиям пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и выбрать наиболее перспективную из них.

6. Изготовить экспериментальные образцы высокочувствительных фоторезисторов на основе пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$, исследовать их пороговые, частотные, эксплуатационные характеристики для комплектации фотоприемных устройств различного назначения.

Научной новизной обладают следующие результаты диссертационной работы:

1. Установлены влияние pH, температуры, состава реакционной смеси на процесс соосаждения из водных растворов селенидов свинца (II) и олова (II) и условия термоактивации полученных пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 \leq x \leq 0,087$).

2. Впервые послойным гидрохимическим осаждением PbSe и SnSe с последующей термообработкой тонкопленочных композиций получены твердые растворы замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$, содержащие до 13,2 мол. % SnSe.

3. Состав, структура, фотоэлектрические и спектральные характеристики химически осажденных пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, установление взаимосвязи между их функциональными свойствами и условиями получения.

4. Пороговые, частотные, спектральные и эксплуатационные характеристики разработанных на основе химически осажденных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ одноэлементных фоторезисторов для среднего и дальнего ИК-диапазона.

Практическая ценность

1. Установлены технологические параметры синтеза и термосенсибилизации многослойных композиций на основе пленок PbSe и SnSe и слоев, полученных их соосаждением.

2. Разработана технология гидрохимического осаждения фоточувствительных к ИК-излучению пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 \leq x \leq 0,132$) путем формирования многослойных композиций.

3. Разработаны технологические условия изготовления высокочувствительных ИК-детекторов на основе пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, для комплектации тепловизионного устройства раннего обнаружения лесных пожаров и комплектации аппаратуры теплового контроля буксовых узлов колесных пар железнодорожного транспорта.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Результаты определения условий соосаждения PbSe и SnSe из цитратной системы и их послойного осаждения из этилендиамин-ацетатной и трилофосфатной реакционных смесей с получением тонких пленок.

2. Результаты изучения состава, структуры, морфологии и фотоэлектрических свойств пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, полученных соосаждением и послойным осаждением селенидов свинца и олова (II).

3. Взаимосвязь условий термосенсибилизации пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и композиций $(\text{PbSe}-\text{SnSe})_n$ (режим термообработки, температура, природа легирующей добавки и соотношение объема емкости для термообработки к площади поверхности пленки) с фотоэлектрическими характеристиками.

4. Пороговые, частотные, спектральные и эксплуатационные характеристики разработанных одноэлементных фоторезисторов на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, в том числе результаты их испытаний в тепловизионных устройствах для обнаружения лесных пожаров и в составе аппаратуры температурного контроля буксовых узлов колесных пар железнодорожного транспорта.

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, планировании экспериментов, непосредственном участии в их проведении, обработке и анализе полученных результатов, изготовлении одноэлементных фоторезисторов и ИК-детекторов на их основе с последующим исследованием их основных характеристик.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационных исследований докладывались и обсуждались на третьем семинаре СО РАН–УрО РАН по термодинамике и материаловедению (Новосибирск, 2003), 7-й Международной конференции “Прикладная оптика-2006” (Санкт-Петербург, 2006), 5-th International Conference in Inorganic Materials (Ljubljana, Slovenia, 2006), IV International Scientific and Practical Conference "Emergency Situations" (Minsk, 2007), International Conference «High.Mat.Tech.» (Kiev, 2007), Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы пожарной безопасности” (Москва, 2008), VIII International Scientific Conference (Kislovodsk, 2008); Второй Всероссийской научно-технической конференции и XII Школы молодых ученых «Безопасность критических инфраструктур и территорий» (Екатеринбург, 2008).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, 3 статьи в научных сборниках, тезисы 7 докладов Международных и Всероссийских конференций, 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, библиографического списка, включающего 281 наименование цитируемой литературы. Материал изложен на 192 страницах машинописного текста. Работа содержит 68 рисунков, 7 таблиц и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы ее основные цели, научная новизна и практическая ценность, приведены основные положения, выносимые на защиту и результаты апробации работы.

В первой главе проведен обзор опубликованных работ, касающихся проблемы фоточувствительных материалов для среднего и дальнего инфракрасного диапазона и технологии их изготовления.

Сделан вывод о перспективности использования гидрохимически осажденных пленок селенида свинца и твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ввиду простоты получения и возможности создания материалов с малой шириной запрещенной зоны при формировании твердого раствора замещения. Показано, что практически отсутствуют исследования по разработке технологии гидрохимического осаждения пленок твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, а также SnSe с использованием в качестве халькогенизатора селеномочевины и созданием на их основе фотоприемников для средней и дальней ИК-области спектра.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов, условия и аппаратура для термоактивации и исследования структуры, состава, морфологии и фотоэлектрических свойств синтезированных пленок.

Синтез пленок осуществлялся в стеклянных герметичных реакторах из молибденового стекла объемом 100 мл, помещенных в термостат марки «U-10», точность измерения температуры в котором составляла $\pm 0,1^\circ$. В качестве мате-

риала подложки использовался ситалл марки СТ–50–1–2, фотостекло, кварц, окисленный кремний.

Получение индивидуальных пленок PbSe и SnSe по методу соосаждения (МСО) проводили из цитратной и трилонатной систем. Порядок сливания реагентов был следующим: к раствору солей металлов (PbAc_2 , SnCl_2) добавляли комплексообразующие агенты (цитрат натрия или трилон Б), гидроксид аммония (гидроксид натрия), далее селеномочевину $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ с добавкой сульфита натрия Na_2SO_3 . Температура осаждения пленок варьировалась от 333 до 353 К, время – от 30 до 180 мин.

Получение пленки PbSe методом послойного осаждения (МПО) осуществляли из ванны, содержащей ацетаты свинца и аммония, этилендиамин, селеномочевину и сульфит натрия. Комплексообразующими агентами наряду с гидроксид-ионами для свинца выступали этилендиамин и ацетат-ионы. Реакционная смесь для получения пленок селенида олова SnSe включала хлорид олова (II), трилон Б, гидроксид натрия, а также селеномочевину с сульфитом натрия. Пленки селенида свинца получали при температуре 308 К при продолжительности процесса 60 мин., а селенида олова – при 363 К в течение 90 мин. Получение пленок твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ методом послойного осаждения заключалось в последовательном нанесении 2–8 слоев PbSe и SnSe с их последующим отжигом.

Измерение толщины пленок проводилось двумя методами: весовым и оптическим. Спектры отражения снимались на инфракрасном спектрофотометре Specord 75 IR в интервале длин волн 2,5–25,0 мкм.

Фазовый состав и структура пленок определялись методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН–3 с медным излучением в угловом интервале $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ в режиме сканирования с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 с. Для выделения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублета использовался монохроматор из пиролитического графита. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ. Уточнение структурных параметров проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы Fullprof. Ошибка оп-

ределения содержания замещающего компонента в твердом растворе не превышала $\pm 0,4$ мол. % с доверительной вероятностью 90 %.

Элементный анализ пленок и определение химического состава в локальных зонах проводились на энерго-дисперсионном спектрометре INCA ENERGY 200. Все спектры были сняты при ускоряющем напряжении 20 кВ при наклоне образца 35° .

Электронно-микроскопические изображения пленок PbSe, SnSe и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ были получены с помощью сканирующего растрового микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV (увеличение в 10000–60000 раз) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Для термического отжига пленок была использована стабилизируемая электрическая печь ПМ-1,0-7 с точностью поддержания температуры ± 2 К. Для отжига использовался температурный интервал (400–800) К.

Измерение фотоэлектрических характеристик пленок и фотоприемников проводилось в соответствии с ГОСТ 17782-79. Для определения пороговых характеристик ФП, а также темнового сопротивления и постоянной времени использовалась установка УФИ-1, а также измерительный стенд К.54.410. Источником излучения было АЧТ с температурой 573 К. Эффективная плотность потока, падающего на чувствительную площадку, составляла $9 \cdot 10^{-5}$ Вт/см².

При измерении постоянной времени фоторезисторов в качестве источника излучения использовался светодиод АЛ-109А с длиной волны 0,95 мкм.

Температурные исследования параметров фотоприемников проводились в вакуумном криостате, изготовленном на основе термоэлектрического микроохладителя, работающего на эффекте Пельтье, с остаточным давлением 10^{-1} Па в интервале температур 215–300 К с шагом 5 К и точностью $\pm 0,5$ К.

Относительные спектральные характеристики фоточувствительности снимали с использованием двойного монохроматора SPM-2 на частоте модуляции излучения 400 Гц. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа накаливания КГМ-12-100, режим работы которой был стабилизи-

рован по току с точностью $\pm 0,2$ %. Запись спектров осуществлялась в автоматическом режиме в диапазоне длин волн 0,4–10,0 мкм с шагом 0,05 мкм.

В третьей главе приведены результаты расчета ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системе ацетат свинца – хлорид олова – селеномочевина – цитрат натрия – гидроксид аммония с целью определения потенциальной области образования твердых растворов замещения в системе PbSe–SnSe и гидроксидов свинца и олова с учетом образования зародышей критического радиуса. Показано, что одновременное осаждение селенидов свинца и олова (II) при использовании в качестве халькогенизатора селеномочевины возможно в широком диапазоне pH: от 8 до 12,5. Уменьшение начальных концентраций солей свинца и олова сдвигает расчетную область образования PbSe и SnSe в более щелочную среду (рис. 1).

Определена область совместного образования селенидов свинца и олова (II) в системе ацетат свинца – хлорид олова – селеномочевина – Трилон Б с учетом кристаллизационного фактора. Выяснено, что в изучаемой системе при использовании селеномочевины в качестве халькогенизатора возможно совместное осаждение PbSe и SnSe в диапазоне pH от 8 до 14. Экспериментально показано, что наиболее благоприятен для синтеза узкий интервал pH, равный 12,3–12,5.

Сделан вывод, что из-за сложности обеспечения точного значения pH реакционной смеси, а также неудовлетворительной адгезии пленки к подложке, трилонатная система технологически сложна для получения твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$.

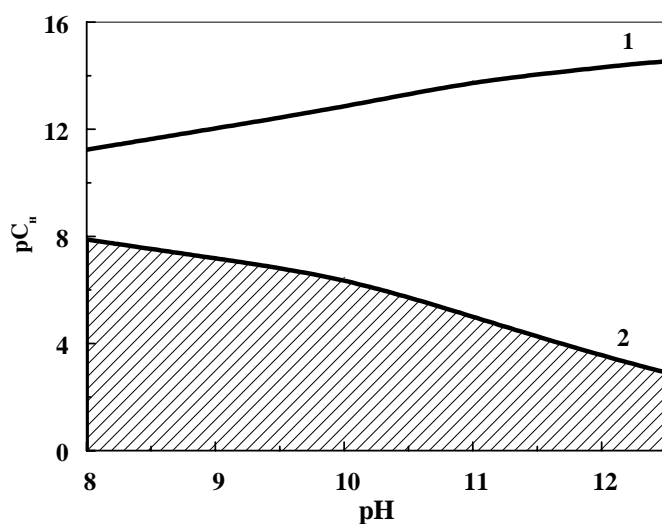


Рис. 1. Область совместного осаждения PbSe и SnSe (заштрихована) в цитратной системе при температуре 298 К (состав смеси, моль/л: $[Na_3Cit] = 0,3$; $[CSe(NH_2)_2] = 0,05$). Концентрационные кривые образования PbSe (1) и SnSe (2)

В связи с вышеизложенным исследования по получению пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ методом совместного осаждения (МСО) проводились в основном с использованием цитратной системы.

Проведенный анализ экспериментальных данных по кинетике роста пленок позволил сформировать состав реакционной смеси для совместного осаждения пленок PbSe и SnSe.

Метод послойного осаждения (МПО) селенидов свинца и олова (II) с формированием многослойных композиций был исследован в качестве альтернативы МСО. Этот метод позволяет подобрать оптимальные условия осаждения селенидов металлов, поскольку технология формирования индивидуальных слоев PbSe и SnSe менее сложна, чем их соосаждение, представляющее получение пленок PbSe–SnSe как результат конкурирующих реакций, контроль за которыми затруднителен. По результатам проведенных термодинамических расчетов и предварительных экспериментальных исследований для получения пленок PbSe была выбрана этилендиамин-ацетатная, а для осаждения SnSe – трилонатная система. Стоит отметить, что формирование твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ по технологии МПО происходит на стадии термообработки композиций PbSe–SnSe.

На всех рентгенограммах слоев, полученных по технологии МСО, при анализе рефлексов отражения была выявлена только одна кристаллическая фаза, идентифицированная как кубическая структура типа NaCl ($B1$) (пр.гр. O_h^5-Fm3m), соответствующая селениду свинца. Рефлексов, принадлежащих другим соединениям, установлено не было. Наблюдаемые рефлексы отражения смещены относительно рефлексов индивидуального селенида свинца в область дальних углов, что говорит о формировании в процессе совместного гидрохимического осаждения селенидов свинца и олова твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ путем замещения ионов свинца в решетке PbSe на меньшие по размеру ионы олова. Такое замещение сопровождается уменьшением постоянной решетки PbSe, что хорошо видно на рис. 2. Максимальная растворимость SnSe в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$, полученном методом МСО, составила 8,7 мол.%.

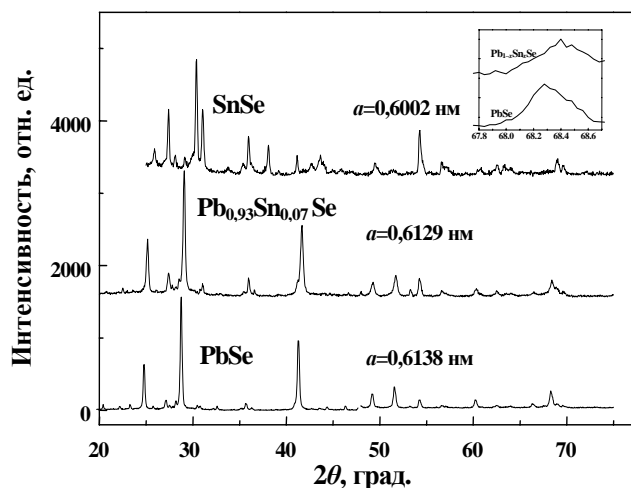


Рис. 2. Рентгенограммы пленок PbSe, $\text{Pb}_{0,93}\text{Sn}_{0,07}\text{Se}$ и SnSe. Во вставке показано смещение рефлекса отражения от плоскости (420) для пленки, полученной совместным осаждением PbSe и SnSe относительно индивидуального селенида свинца

Изучение рентгенограммы впервые полученной пленки селенида олова, осажденной из трилонатной реакционной смеси, позволило установить присутствие основных рефлексов дифракционных отражений, соответствующих орторомбической структуре SnSe (тип SnS (*B29*), пр.гр. $D_{2h}^{16}-Pctm$). Идентифицированы также рефлексы элементарного селена.

На диэлектрических подложках впервые сформированы многослойные композиции на основе $(\text{PbSe}-\text{SnSe})_n$ и $(\text{SnSe}-\text{PbSe})_n$ ($n = 2\div 4$), синтезированные из этилендиамин-ацетатной (PbSe) и трилонатной (SnSe) систем.

Выявлены особенности их структуры и морфологии. Установлено, что средний размер кристаллитов в составе многослойных композиций уменьшается по сравнению с индивидуальным селенидом свинца с 900–1200 нм до 200–300 нм.

Элементным анализом и электронно-микроскопическими исследованиями обнаружено влияние на состав и морфологию осаждаемых пленок добавки йодида аммония в реакционную смесь играющего роль фотосенсибилизатора. Показана перспективность многослойного тонкопленочного синтеза с последующим термическим отжигом для разработки технологии получения пленок твердых растворов замещения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.

В четвертой главе разработаны условия термосенсибилизации гидрохимически осажденных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ (МСО) и композиций PbSe–SnSe (МПО). Полупроводниковые слои, синтезированные по обеим технологиям, не обладают чувствительностью к ИК-излучению. Для очувствления пленок ис-

пользовался метод термического отжига в воздушной атмосфере при температуре от 593 до 723 К. Основными критериями сенсibilизации являлись вольт-ваттная чувствительность, темновое сопротивление, ширина запрещенной зоны и относительная спектральная характеристика.

Исследование влияния процесса термического отжига пленок, на их структуру, состав и морфологию выявило, что отжиг химически осажденных многослойных композиций SnSe–PbSe (МПО) в отличие от пленок, полученных по технологии МСО, кроме рекристаллизации позволяет решить две принципиальные задачи – обеспечить равномерное распределение свинца и олова по толщине слоя и сформировать твердый раствор замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$. Состав твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0,087$), образовавшегося при соосаждении (МСО), сохраняется при термосенсibilизации. Состав же твердого раствора, полученного методом МПО с последующей термообработкой, зависит от числа слоев композиции. С увеличением их числа в композициях формируемые твердые растворы становятся более богатыми по SnSe. Максимально достигнутая в настоящей работе растворимость SnSe в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ составила 13,2 мол.%. Пленки твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с таким содержанием олова путем химического осаждения были получены впервые.

Сравнение микрофотографий PbSe и тонкопленочных композиций позволяет сделать вывод о том, что с увеличением слоев происходит монотонное изменение морфологии пленок. Наблюдается возрастание их гранулометрической неоднородности (рис. 3). Из рисунка видно, что шести- и восьмислойные композиции состоят из кристаллитов, размеры которых изменяются от 100 до 2000 нм. При этом архитектура некоторых из них представляет собой агрегаты неправильной формы.

Изменение числа слоев в тонкопленочных композициях, полученных по технологии МПО, непосредственно влияет на их фотоэлектрические характеристики и требует корректировки режима отжига. Увеличение числа слоев сдвигает максимум фоточувствительности в область более высоких температур термоактивации. Для четырех- и шестислойных композиций вольт-ваттные

чувствительности близки. Учитывая большую продолжительность синтеза последних, большинство исследований в работе проведены на четырехслойных композициях.

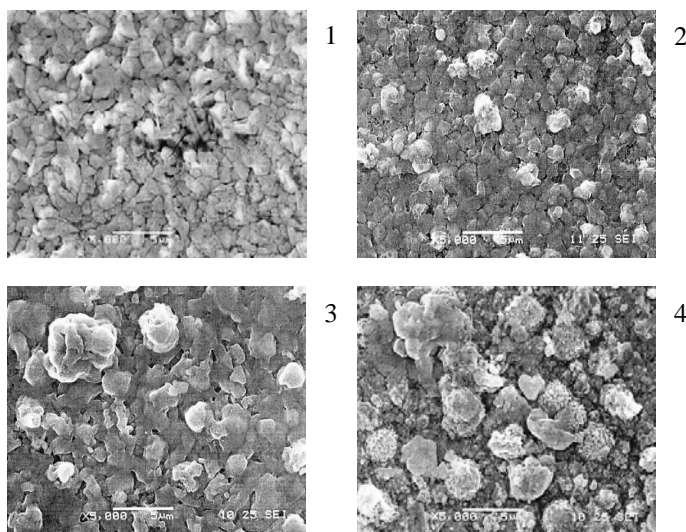


Рис. 3. Микрофотографии пленок PbSe (1) и термообработанных при 698 К композиций $(\text{SnSe-PbSe})_n$ с $n = 2$ (2), $n = 3$ (3), $n = 4$ (4)

Для обеих технологий получения твердых растворов (МСО и МПО) зависимость вольт-ваттной чувствительности обсуждаемых пленок от температуры отжига носит экстремальный характер. Причем уровень фотоответа пленок, полученных по технологии МПО, превышает примерно вдвое, а положение максимума фоточувствительности у пленок сдвинуто в область более высоких температур (673 К) против 653 К для технологии МСО.

Сопротивление пленки, полученной по технологии МПО, с повышением температуры отжига монотонно снижается, достигая 52 кОм при 653 К. Для слоя, осажденного методом МСО, оно имело тенденцию к увеличению, составив при той же температуре 810 кОм. Причиной принципиально различающихся зависимостей сопротивления пленок и положения максимума фоточувствительности является толщина пленок (0,7 мкм – МСО, 1,8 мкм – МПО) и характер их окисления, непосредственно зависящий от толщины слоя полупроводника. На рентгенограммах термоокисленных пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ обнаружены оксидные фазы PbO и PbSeO_3 , ответственные за фоточувствительность.

Приведенные результаты по термоактивации пленок получены при введении в состав реакционной смеси йодистого аммония, играющего роль дополнительного сенсibilизатора пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.

Существует мнение, что йод играет роль катализатора, стимулируя образование оксиселенитных фаз: $4\text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{PbSeO}_3$ и $2\text{Pb}_2\text{O} \cdot \text{PbSeO}_3$. Согласно литературным данным температура их образования в присутствии йода на 100 К ниже по сравнению с пленками, осажденными при его отсутствии в реакционной смеси. Это объясняется тем, что при нормальном давлении термодинамически возможен процесс образования оксидов свинца путем взаимодействия образовавшегося на поверхности частиц йодида свинца с кислородом воздуха. При этом оксид свинца является промежуточной фазой при образовании оксиселенита свинца. Оптимальное содержание йодида аммония находилось экспериментально. Рекомендуемые концентрации NH_4I существенно отличаются. Оптимальной для четырехслойной композиции (технология МПО) является концентрация йодистого аммония 0,016 моль/л, а при получении пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ по технологии МСО – 0,20–0,25 моль/л.

Для повышения уровня фотоответа и воспроизводимости результатов процесс отжига был организован в квазизамкнутом объеме. С целью создания различных концентраций кислорода в воздушной среде, где отжигались образцы с суммарной площадью пленок $S_{\text{пл}}$, использовались бюксы различных объемов $V_{\text{негерм.}}$. В этом случае часть кислорода удаляется с первых минут нагревания из негерметично закрытого объема через неплотности и не участвует в окислительных процессах, что оптимизирует кинетику окисления пленок. С целью выбора наиболее оптимальной комбинации между отношением объема негерметичной емкости для термообработки $V_{\text{негерм.}}$ к площади поверхности активируемой пленки $S_{\text{пл}}$ и температурой отжига было исследовано их влияние на вольт-ваттную чувствительность четырехслойных композиций $(\text{SnSe-PbSe})_2$.

Оптимальными оказались соотношения $V_{\text{негерм.}}/S_{\text{пл}}$, изменяющиеся в зависимости от температуры отжига в пределах от 32 до 40. Максимальная чувствительность достигается при 643 К и отношении объема сосуда к площади поверхности термообрабатываемой четырехслойной композиции, равного 32. Предложенный способ сенсibilизации химически осажденных пленок селенида свинца к ИК-излучению в негерметично закрытой емкости запатентован.

Относительные спектральные характеристики фоточувствительности пленок, полученных по технологиям МСО и МПО с различным содержанием олова, подвергнутых окислению при температурах 653 и 673 К соответственно, изображены на рис. 4. Спектральные характеристики подтверждают сделанный ранее вывод о формировании твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и демонстрируют присущую обсуждаемым полупроводниковым соединениям инверсию зон проводимости. Свидетельством служит сдвиг кривой спектральной чувствительности пленок в длинноволновую область спектра с увеличением содержания олова в составе твердого раствора.

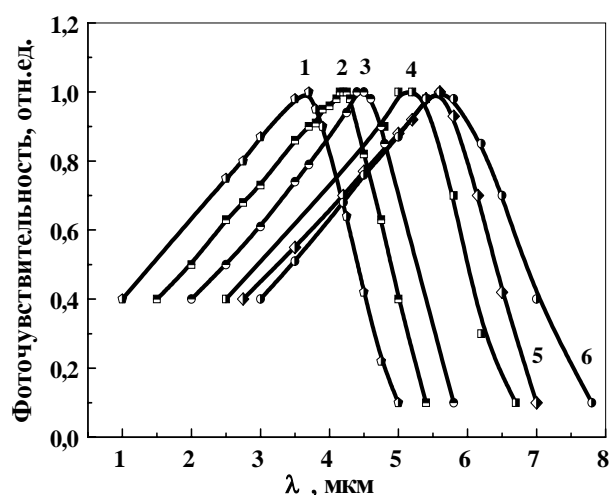


Рис. 4. Спектральные характеристики пленок PbSe (1) и твердых растворов: $Pb_{0,975}Sn_{0,025}Se$ (МСО) (2) при 300 К; $Pb_{0,938}Sn_{0,062}Se$ — двухслойная композиция (МПО) (3) при 300 К, $Pb_{0,9015}Sn_{0,0985}Se$ — четырехслойная композиция (МПО) при 300 К (4), 200 К (5), 80 К (6)

Сравнение спектральных характеристик пленок PbSe и твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$, например с содержанием олова 9,85 ат. %, демонстрирует сдвиг максимума фоточувствительности и ее длинноволновой границы соответственно на 1,7 и 1,8 мкм. Охлаждение слоя до 200 и 80 К способствует сдвигу правого края фоточувствительности соответственно до 7,2 и 8,1 мкм.

Разработанный полупроводниковый материал в виде пленки твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0,132$) способен регистрировать более длинноволновое ИК-излучение, чем индивидуальный селенид свинца.

Дополнительным подтверждением формирования твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ как по технологии МПО, так и по технологии МСО стали низкотемпературные исследования проводимости синтезированных пленок. Анализ зависимостей термической и оптической ширины запрещенных зон исследуемых пленок от температуры показал, что, например, пленка твердого раствора

$\text{Pb}_{0,9015}\text{Sn}_{0,0985}\text{Se}$, представляющая четырехслойную композицию, при температуре 300 К имеет термическую ширину запрещенной зоны, равную 0,209 эВ, которая при снижении температуры до 220 К уменьшается до 0,194 эВ. Температурный коэффициент термической ширины запрещенной зоны в интервале 220–300 К для четырехслойной композиции $\text{Pb}_{0,9015}\text{Sn}_{0,0985}\text{Se}$, полученной методом МПО, составил $\Delta E_g^{\text{терм}}/\Delta T = 1,88 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, а для пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0,975}\text{Sn}_{0,025}\text{Se}$, синтезированной методом МСО – $3,63 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. Полученные результаты хорошо коррелируют с присущей для твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ инверсией зон, обуславливающей уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания олова в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и с понижением температуры.

Для выбора оптимальной технологии получения пленок твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ были проведены сравнительные исследования зависимостей вольт-ваттной чувствительности и темновой проводимости от температуры поверхности полупроводника четырехслойной композиции $\text{Pb}_{0,9015}\text{Sn}_{0,0985}\text{Se}$ (МПО) и $\text{Pb}_{0,975}\text{Sn}_{0,025}\text{Se}$ (МСО). Рис. 5 свидетельствует о том, что четырехслойная композиция (МПО) обладает более высокой вольт-ваттной чувствительностью в интервале температур 220–300 К по сравнению с пленкой, полученной по технологии МСО.

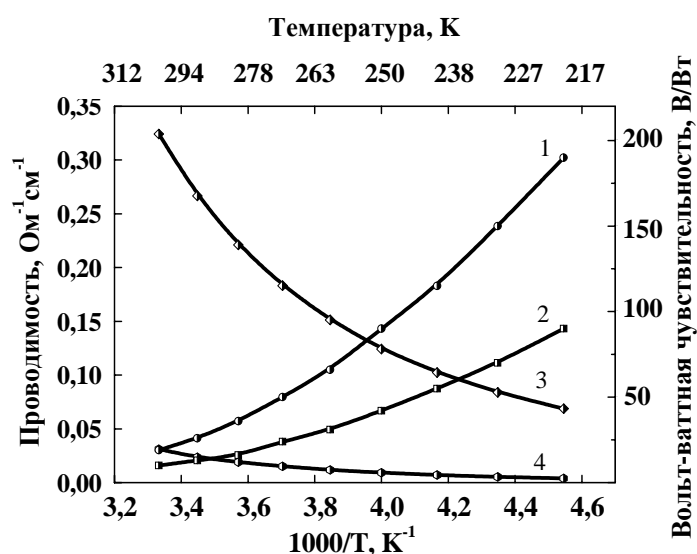


Рис. 5. Зависимость вольт-ваттной чувствительности (1, 2) и темновой проводимости (3, 4) от температуры четырехслойной композиции SnSe-PbSe состава $\text{Pb}_{0,9015}\text{Sn}_{0,0985}\text{Se}$ (МПО) — (1, 3) и пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0,975}\text{Sn}_{0,025}\text{Se}$ (МСО) — (2, 4). Температура термоактивации — 653 К (МСО), 673 К (МПО)

Таким образом, в результате проведенных сравнительных исследований по применению методов гидрохимического соосаждения (МСО) и послойного

осаждения (МПО) и их термоактивации с целью получения фоточувствительных пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ показаны следующие преимущества технологии МПО:

- максимальное содержание олова в составе твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ выше на 4,5 ат. % против 8,7 ат. %.
- достигнутые значения вольтовой и вольт-ваттной чувствительности после термоактивации слоев в 2–3 раза превышают аналогичные параметры соосажденных пленок;
- четырехслойные композиции $(SnSe-PbSe)_2$ обеспечивают сдвиг максимума спектральной чувствительности до 5,1 мкм (против 4,1 мкм) и «красной» границы до 6,5 мкм (против 5,5 мкм) по сравнению с соосажденными слоями;
- послойное осаждение путем изменения числа слоев и их очередности расширяет диапазон варьирования основных фотоэлектрических характеристик;
- создание доступных фоточувствительных тонкопленочных материалов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0,132$) позволит дополнительно решить для практически важных задач, связанных с регистрацией излучения в дальнем ИК-диапазоне.

Как показали исследования, наиболее перспективна с учетом указанных преимуществ технология МПО с получением четырехслойных композиций $SnSe-PbSe-SnSe-PbSe$. Достижение высоких фотоэлектрических характеристик обеспечивается за счет использования оптимальных концентраций легирующей добавки в реакционной смеси – йодистого аммония (~0,016 моль/л) и соотношении объема негерметично закрытой емкости к площади поверхности активируемых пленок около 32 в процессе отжига на воздухе при 653–673 К.

Разработанная послойная технология гидрохимического синтеза (МПО) пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ позволяет получать высокочувствительные слои, которые могут быть использованы для изготовления ИК-детекторов и фотоприемных устройств (ФПУ) широкого спектрального диапазона для решения различных практических задач.

В пятой главе приводится технология изготовления экспериментальных образцов неохлаждаемых и охлаждаемых одноэлементных фоторезисторов,

фоточувствительных в ИК-области спектра (1,0–7,0 мкм), на основе пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, впервые полученных методом послойного гидрoхимического осаждения с последующей термической активацией.

Сравнительные фотоэлектрические характеристики неохлаждаемых и охлаждаемых фоторезисторов на основе пленок $PbSe$ и твердого раствора $Pb_{0,938}Sn_{0,062}Se$, полученного по технологии МПО приведены в таблице.

Таблица

Фотоэлектрические параметры фотоприемников на основе $PbSe$ и пленок $Pb_{0,938}Sn_{0,062}Se$, полученных по технологии МПО

Фотоэлектрические параметры	Материал слоя			
	PbSe		Pb _{0,938} Sn _{0,062} Se	
	Температура, К			
	300	230	300	230
Спектральный диапазон, мкм	0,6–4,5	0,6–5,5	1,0–5,5	1,0–6,0
λ _{max} , мкм	3,6 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,3 ± 0,2	4,8 ± 0,2
Обнаружительная способность, D*(λ _{max} ; 1000), см·Вт ⁻¹ Гц ^{1/2}	(2–6)10 ⁹	(3–9)·10 ⁹	(2–6)·10 ⁹	3·10 ⁹ – 2·10 ¹⁰
Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	(2–6)10 ²	(6–11)·10 ²	(2–6)·10 ²	(6–11)·10 ²
Постоянная времени, τ, мкс	3–5	40	2–4	10–16
Темновое сопротивление, кОм/квадрат	150–400	250–800	60–300	200–800
Напряжение смещения, В	24	24	24	24
Размеры чувствительного элемента, мм	2,0×2,0	2,0×2,0	2,0×2,0	2,0×2,0
Материал входного окна	сапфир	сапфир	флюорит	флюорит

Исследование эксплуатационных характеристик, в частности стабильности фотоэлектрических параметров корпусированных фоторезисторов на основе пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0,132$), хранившихся при комнатной температуре в защищенном от света месте в течение 3 лет, показывают высокую стабильность основных параметров. Их изменение не превысило $1 \div 3\%$.

Разработанные фотодетекторы на основе пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0,132$) можно рекомендовать в качестве фоточувствительных элементов для ближнего и среднего ИК-диапазона в приборах обнаружения очагов возгорания и тления, для защиты объектов нефтедобывающей и

нефтеперерабатывающей промышленности, газодобывающего и газоперерабатывающего комплекса, высокоэнергетического оборудования, оптоэлектронной аппаратуры для железнодорожного транспорта, авиационной, космической и военной техники.

Разработанный фоторезистор на основе пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0,932}\text{Sn}_{0,068}\text{Se}$ внедрен ООО «ИЦ Уралсепикондактор» (Екатеринбург) для комплектации тепловизионного устройства кругового обзора для раннего обнаружения лесных пожаров, что позволяет значительно повысить тактико-технические характеристики подобной аппаратуры. Фотоприемное устройство позволяет обнаружить возгорания даже при отсутствии прямой видимости очага пламени по излучению дымового облака в радиусе до 30 км. При рабочих температурах элемента (233 К) обеспечивается достижение основных пороговых характеристик фотоприемника на уровне лучших коммерческих детекторов среднего ИК-диапазона. В конструкции прибора применен оптический делитель светового пучка, на который получен патент на полезную модель.

Экспериментальные образцы фоторезисторов на основе пленки твердого раствора $\text{Pb}_{0,938}\text{Sn}_{0,062}\text{Se}$ внедрены для комплектации экспериментальных образцов быстродействующей аппаратуры температурного контроля буксовых узлов колесных пар железнодорожного транспорта, что позволяет повысить ее чувствительность и скорость прохождения поездов на пунктах контроля с 30 до 300 км/час. Прибор работает по принципу определения источника излучения по разнице температур фона и источника излучения и предназначен для регистрации температуры буксовых узлов колесных пар на ходу поезда при температуре окружающей среды от минус 40 до плюс 50 °С. Разрешающая способность по температуре при этом составляет 3 °С. Значение постоянной времени (времени нарастания сигнала до 70% от максимального значения) изготовленного экспериментального фоторезистора на два порядка меньше, а чувствительность к тепловому излучению в четыре раза выше, чем у серийных болометров, используемых в системах железнодорожной автоматики. Разработанное ФПУ по функциональным характеристикам не уступает лучшим зарубежным аналогам.

Разработанные фотодетекторы на основе пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($0 < x < 0,132$) эффективны для использования в лидарах, работающих в ИК области спектра в диапазоне 2,5–14 мкм. В диапазоне 3,2–5,5 мкм находятся интенсивные полосы поглощения практически всех атмосферных газов и загрязняющих веществ CO_2 , CO , CH_4 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3 , O_3 , C_2H_4 , H_2S , осуществление контроля за которыми необходимо. Использование в качестве материала фотодетекторов PbSe в этих случаях неэффективно. Для решения этой задачи по заказу Института атмосферы оптики СО РАН (Томск) были изготовлены и поставлены фоторезисторы на основе пленок твердых растворов $\text{Pb}_{0,938}\text{Sn}_{0,062}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0,943}\text{Sn}_{0,057}\text{Se}$ для комплектации оптоэлектронной аппаратуры мониторинга окружающей среды.

ВЫВОДЫ

1. Расчет ионных равновесий в цитратной, трилонатной и этилендиамин-ацетатной системах с учетом обратимого характера разложения селеномочевин и условий зародышеобразования определены граничные условия осаждения селенидов свинца и олова (II), а также их гидроксидных фаз. Найдены концентрационные области совместного осаждения PbSe и SnSe , потенциально пригодные для синтеза твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$.
2. На основе анализа структуры, состава и кинетики роста пленок селенидов свинца и олова (II) оптимизированы условия их соосаждения в цитратной системе с образованием твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ($0 < x < 0,087$).
3. Впервые гидрохимическим осаждением тонкослойных композиций $(\text{SnSe-PbSe})_n$ ($n = 1-4$) с последующей их термообработкой получены твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ с содержанием SnSe до 13,2 моль.%.
4. Показано, что отжиг тонкопленочных композиций на основе PbSe и SnSe при 523–703 К наряду с образованием твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ приводит к образованию кислородсодержащих фаз и изменению морфологии пленок.
5. Установлено, что с увеличением числа слоев в тонкопленочных композициях происходит увеличение содержания селенида олова (II) в твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ и возрастает неоднородность микрокристаллов по составу и геомет-

рическим размерам.

6. Разработаны условия термического отжига пленок, полученных соосаждением и послойным осаждением PbSe и SnSe (рабочая температура, время, соотношение объема негерметично закрытой емкости и площади поверхности пленки), обеспечивающие достижение высоких фотоэлектрических характеристик в длинноволновой области спектра. Показано, что более высокий уровень фотответа обеспечивает технология послойного осаждения SnSe и PbSe с последующей термообработкой.

7. Разработаны и изготовлены не имеющие аналогов экспериментальные образцы фоторезисторов на основе твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x < 0,132$), полученных термообработкой тонкопленочных композиций $(SnSe-PbSe)_n$, для ИК-области спектра (1,0–7,0 мкм), имеющие обнаружительную способность $D^*(\lambda_{max}; 1000)$ до $2 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2}$ и постоянную времени 3–12 мкс. Исследованы их фотоэлектрические, частотные и эксплуатационные характеристики, установлена высокая стабильность свойств во времени.

8. Экспериментальные образцы фоторезисторов на основе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ внедрены ООО «ИЦ Уралсемикондактор» (Екатеринбург) для создания быстродействующей аппаратуры температурного контроля буксовых узлов колесных пар железнодорожного транспорта, панорамного тепловизора для раннего обнаружения лесных пожаров и использованы Институтом оптики атмосферы СО РАН (Томск) в оптоэлектронной аппаратуре контроля воздушной среды.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Марков В.Ф., Третьякова Н.А., Маскаева Л.Н., Мухамедзянов Х.Н.

Гидрохимический синтез и структура пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ / Вестник УГТУ–УПИ. Серия химическая. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ.– 2005.–№ 5 (57). – С. 75–77.

2. Миронов М.П., Дьяков В.Ф., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Мухамедьяров Р.Д., Мухамедзянов Х.Н. Фотоприемное устройство кругового обзора для обнаружения лесных пожаров / Пожарная безопасность. – 2008. – № 3. – С. 103–106.

3. Мухамедзянов Х.Н., Миронов М.П., Ягодин С.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца / Цветные металлы. – 2009. – № 12. – С. 57–60.

4. Дьяков В.Ф., Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Мухамедьяров Р.Д., Мухамедзянов Х.Н., Марков В.Ф. Малоинерционное фотоприемное устройство для температурного контроля буксовых узлов колесных пар / Транспорт Урала. – 2009. – № 2 (20). – С. 94–96.

5. Третьякова Н.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Мухамедзянов Х.Н. Кинетика гидрохимического осаждения пленок селенида свинца, их состав, структура и свойства / Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. – № 2. – С. 189–194.

6. Третьякова Н.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Мухамедзянов Х.Н. Гидрохимический синтез, состав, структура и свойства пленок селенида олова (II) / Химия и химическая технология. Сб. трудов УГТУ–УПИ. Екатеринбург. – 2006. – С. 95–97.

7. Мухамедзянов Х.Н., Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Третьякова Н.А., Марков В.Ф. Низкотемпературные исследования соосажденных пленок селенидов свинца и олова / Химия и хим. технология. Сб. трудов УГТУ–УПИ. Екатеринбург. – 2006. – С. 114–119.

8. Мухамедьяров Р.Д., Миронов М.П., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н., Шнайдер А.В., Мухамедьярова Г.Р., Мухамедзянов Х.Н., Марков В.Ф. Делитель оптического пучка / Патент на полезную модель № 74709 от 10.07.2008 с приоритетом от 24.03.08.

9. Миронов М.П., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Дьяков В.Ф., Мухамедьяров Р.Д., Мухамедзянов Х.Н., Смирнова З.И. Способ сенсibilизации химически осажденных пленок селенида свинца к ИК–излучению / Патент № 2357321 РФ, (15) МПКН01L 21/36. Оpubл. 27.05.2009. Бюл. № 15.4 с.

10. Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н., Миронов М.П., Маскаева Л.Н. Гидрохимически осажденные пленки $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и их фотоэлектрические и спектральные характеристики / Тез. докл. 7-й Междунар. конф. “Прикладная

оптика-2006". – Сб. трудов. Т. 2. Оптические материалы и технологии. – Санкт-Петербург. – 2006. – С. 101.

11. Markov V.F., Maskaeva L.N., Ivanov P.N., Mukhamedzyanov H.N., Epaneshnikova D.S., Morozova I.M. Influence of dimensional effect on composition of $\text{Me}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (Me—Cu, Ag, Zn, Cd, Sn) substitutional solid solutions / 5-th International Conference in Inorganic Materials Ljubljana, Slovenia. – 2006. – P. 134.

12. Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Дьяков В.Ф., Марков В.Ф., Мухамедзянов Р.Д., Мухамедзянов Х.Н. Высокочувствительное тепловизионное устройство кругового обзора для обнаружения очагов лесных пожаров / IV International Scientific and Practical Conference "Emergency Situations": Prevention and Elimination. Minsk. – 2007. – P. 323–324.

13. Mironov M.P., Maskaeva L.N., D'jakov V.F., Mukhamedzyanov H.N., Markov V.F. Photosensitive hydrochemically deposited $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ film / International Conference High Mat. Tech. – Kiev. – 2007. – P. 423.

14. Шнайдер А.В., Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Дьяков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н., Марков В.Ф. Новые быстродействующие ИК-детекторы открытого пламени. Тез. докл. Междун. Научно-практич. конф. "Актуальные проблемы пожарной безопасности". – Москва. – 2008. – Ч. 2. – С. 231–233.

15. Smirnova Z.I., Mironov M.P., Maskaeva L.N., Markov V.F., Mukhamedzyanov H.N. Formation of nanocrystal films of solid solutions in PbSe-SnSe system by means of ion exchange / VIII International Scientific Conference "Solid State Chemistry and Modern micro- and nanotechnologies". – Kislovodsk. – 2008. – P. 419–421.

16. Дьяков В.Ф., Миронов М.П., Марков В.Ф., Мухамедзянов Х.Н., Маскаева Л.Н. Высокочувствительные быстродействующие ИК-детекторы для обнаружения перегрева букс колесных пар подвижного состава железнодорожного транспорта / Безопасность критичных инфраструктур и территорий: Тез. докл. II Всероссийской научно-технической конференции и XII Школы молодых ученых. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – С. 118.