

*На правах рукописи*

Шнайдер Алексей Владимирович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ПОЛУЧЕНИЯ ДОПИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНАМИ  
ПЛЕНОК PbS ДЛЯ БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИХ  
ФОТОДЕТЕКТОРОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург

2009

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор химический наук, профессор  
**Маскаева Лариса Николаевна**

Официальные оппоненты – доктор технических наук, профессор  
**Барбин Николай Михайлович**

доктор химических наук, профессор  
**Никифоров Александр Федорович**

Ведущая организация ГОУ ВПО «Уральский государственный университет имени А.М. Горького»

Защита состоится 20 мая 2009 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Ученый совет университета.

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЮУрГУ

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2009 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

А.В. Рошин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Ущерб от пожаров – в настоящее время одна из важнейших проблем не только в России, но и во всем мире. Очень часто площадь пожара увеличивается за считанные секунды, в результате чего уже через незначительное время после возгорания справиться с развитыми пожарами бывает достаточно сложно, а иногда и невозможно. Таким образом, остро стоит проблема их быстрого обнаружения на стадии возникновения горения.

Своевременное обнаружение очагов возгорания наиболее эффективно при использовании пожарных извещателей, в основе работы которых лежит оптический принцип детектирования. Их чувствительными элементами являются фотоприемники видимого и инфракрасного излучения. Они способны своевременно и дистанционно обнаруживать открытое пламя, тлеющие очаги возгорания, а также нагретые свыше допустимого узлы и агрегаты технологического оборудования.

Особенно важной задачей является раннее обнаружение возгораний на объектах, где в большом количестве присутствуют взрывоопасные вещества, в двигателях самолетов, в угольных шахтах, в замкнутых пространствах подводных аппаратов и космических кораблей, в других помещениях, где есть высокая опасность гибели людей.

Одними из лучших по своей детектирующей способности в видимой и ближней ИК-области спектра (0,4–3,2 мкм) являются фотоприемники на основе сульфида свинца. Однако предлагаемые коммерческими фирмами образцы фоторезисторов на его основе имеют постоянную времени при 298 К не менее 200–400 мкс, что является достаточно большими величинами для детектирования быстро протекающих процессов. К тому же технология гидрохимического осаждения пленок, как правило, включает в себя операцию термосенсибилизации, которая не всегда обеспечивает хорошую воспроизводимость свойств. В связи с этим вопросы повышения быстродействия пленок сульфида свинца и совершенствования технологии их гидрохимического осаждения являются очень актуальными. Их решение позволило бы создать фотодетекторы, обеспечивающие более раннее включение систем пожаротушения с целью предотвращения развития пожара. Одним из путей совершенствования технологии синтеза и улучшения фотоэлектрических характери-

стик PbS является разработка условий получения пленок, допированных такими электроактивными примесями как хлор, бром и йод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 05–08–50249а, № 06-03-08103 оф).

**Цель работы.** Разработка физико-химических основ гидрохимического осаждения пленок сульфида свинца, допированных галогенами; изготовление на их основе быстродействующих экспериментальных образцов фотодетекторов для пожарных извещателей, исследование их фотоэлектрических и эксплуатационных характеристик.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

1) проведение анализа ионных равновесий в цитратно-аммиачной реакционной смеси, содержащей в качестве халькогенизатора тиомочевину, с целью определения условий осаждения твердой фазы сульфида свинца;

2) исследование кинетики химического осаждения PbS в зависимости от содержания компонентов реакционной смеси, в том числе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ , и температуры процесса с определением частных порядков по компонентам и составлением формально-кинетического уравнения скорости;

3) получение пленок сульфида свинца в присутствии галогенидов аммония, определение их состава, структуры и морфологии;

4) изучение фотоэлектрических и спектральных характеристик пленок PbS, допированных галогенами, с определением вольт-ваттной чувствительности и постоянной времени, проведение их низкотемпературных исследований;

5) изготовление экспериментальных образцов одноэлементных фоторезисторов на основе допированных галогенами пленок PbS для пожарных извещателей, исследование их частотных, температурных и эксплуатационных характеристик.

### **Научная новизна работы**

1. Установлено влияние присутствующих в реакционной смеси солей галогенидов аммония на константу скорости осаждения сульфида свинца и энергию активации процесса. Константа скорости осаждения снижается при одном и том же содержании солей в ряду  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{I}$ .

2. Показано влияние добавок галогенидов аммония на состав, структуру и морфологию пленок PbS. Кристалличность и размеры микрокристаллов пленок уменьшаются в ряду от NH<sub>4</sub>Cl к NH<sub>4</sub>I.

3. Введение в реакционную смесь галогенидов аммония значительно повышает уровень фотоответа пленок PbS к инфракрасному излучению.

4. По результатам низкотемпературных исследований пленок сульфида свинца, допированных хлором и бромом, впервые установлен собственный тип проводимости до температур 160 и 180 К соответственно.

5. Впервые установлены аномально низкие значения постоянной времени (3–12 мкс) пленок PbS, допированных хлором и бромом.

### **Практическая ценность**

1. Показано, что введение в реакционную смесь галогенидов аммония при гидрохимическом осаждении пленок PbS повышает их чувствительность к ИК-излучению, исключая тем самым операцию термосенсибилизации.

2. Разработаны условия гидрохимического осаждения фоточувствительных пленок сульфида свинца с постоянной времени 3–12 мкс.

3. Изготовлены и внедрены экспериментальные образцы одноэлементных быстродействующих фоторезисторов для пожарных извещателей.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты кинетических исследований осаждения пленок PbS в присутствии хлорида, бромида и иодида аммония.

2. Результаты экспериментальных исследований состава, структуры и морфологии пленок PbS, допированных галогенами; данные их низкотемпературных исследований.

3. Результаты исследований фотоэлектрических и пороговых характеристик пленок PbS, допированных галогенами.

4. Технологические условия изготовления одноэлементных быстродействующих фоторезисторов для использования их в качестве чувствительных элементов пожарных извещателей и их эксплуатационные характеристики.

**Публикации и апробация работы.** По результатам исследований опубликовано 15 печатных работ (в том числе 2 статьи в журналах из списка ВАК), 1 статья в сборнике научных трудов, 11 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях, получен патент на полезную модель.

Основные результаты и положения диссертационного исследования докладывались и обсуждались на VII Международной научной конференции «Прикладная оптика – 2006» (С. Петербург, 2006), IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация» (Иваново, 2006), Fifth International Conference on Inorganic Materials (Ljubljana, 2006), VIII Всероссийской конференции по физике полупроводников «Полупроводники–2007» (Екатеринбург, 2007), VII International Scientific Conference «Solid State Chemistry and Modern micro- and nanotechnologies» (Kislovodsk, 2007), VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов «РСНЭ-2007» (Москва, 2007), Второй Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации» (Екатеринбург, 2008), Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности» (Москва, 2008), II Всероссийской конференции «Безопасность критических инфраструктур и территорий» (Екатеринбург, 2008).

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и приложения, содержит 124 страницы, включая 7 таблиц и 32 рисунка, библиографический список содержит 153 наименования цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены результаты апробации работы.

**В первой главе** приведен обзор публикаций, посвященных получению и свойствам фоточувствительных материалов для видимого и ближнего ИК-диапазона и фотодетекторам на их основе. Анализ серийно выпускаемых фотодетекторов, применяющихся в устройствах обнаружения пожара, показал перспективность использования тонких пленок PbS в качестве чувствительных элементов с высокими пороговыми характеристиками.

Наиболее перспективным способом получения пленок сульфида свинца следует считать простой в аппаратурном оформлении метод гидрохимическо-

го осаждения, позволяющий за счет гибкого варьирования условий синтеза создавать фоточувствительные материалы с новыми свойствами. Рассмотрены пути сенсibilизации слоев PbS к ИК-излучению: термообработка, введение в реакционную смесь веществ-оксидантов, включение в пленку основных солей свинца, введение электроактивных легирующих добавок.

**Во второй главе** описаны исходные реагенты, используемые при гидрохимическом осаждении сульфида свинца, методика подготовки подложек и условия проведения осаждения пленок. При исследовании осажденных слоев использовались рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия и Оже-электронная спектроскопия. Описаны методики измерения толщин пленок PbS, фотоэлектрических параметров, спектральных, амплитудно-частотных характеристик и проведения низкотемпературных исследований.

**В третьей главе** приведен расчет ионных равновесий в реакционной смеси с целью определения условий образования сульфида свинца из цитратно-аммиачной реакционной системы с использованием тиомочевины и результаты кинетических исследований.

Осаждение пленок сульфида свинца протекает по реакции:



где L – комплексообразующий агент.

Базируясь на равенстве произведения растворимости PbS ионному произведению начальных концентраций ионов свинца и серы ( $\text{IP}_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{н}} \cdot [\text{S}^{2-}]_{\text{н}}$ ) и анализе ионных равновесий в системе, граничные условия его образования можно описать следующим выражением:

$$pC_{\text{н}} = p\text{IP}_{\text{PbS}} - p\alpha_{\text{Pb}^{2+}} - pk_{\text{H}_2\text{S}} + 2p\text{H} - \frac{1}{2}pK_{\text{с}} - \frac{1}{2}p[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{н}} - \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{с}}}, \quad (2)$$

где  $p$  – отрицательный логарифм;  $C_{\text{н}}$  – концентрация начала образования твердой фазы PbS;  $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$  – долевая концентрация незакомплексованных ионов свинца;  $k_{\text{H}_2\text{S}}$  – константа ионизации сероводородной кислоты;  $K_{\text{с}}$  – константа гидролиза тиомочевины;  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{н}}$  – концентрация тиомочевины;  $\frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{с}}}$  – отношение, учитывающее константы диссоциации цианамиды и сероводорода, как продуктов разложения тиомочевины.

Из уравнения (2) видно, что условия образования сульфида свинца определяются значениями основных параметров системы: pH среды, концентра-

цией тиомочевины, начальной концентрацией соли свинца и устойчивостью его комплексных форм. Аналогично были рассчитаны условия образования гидроксида свинца с учетом потенциальной возможности его образования.

Однако результаты расчетов по (2) не всегда дают удовлетворительное соответствие с экспериментом, поскольку не учитывается кристаллизационный фактор. Началу образования новой фазы при гидрохимическом осаждении соответствует критическая степень пересыщения по сульфиду, определяющая энергию образования зародышей, размер их критического радиуса и начальные концентрационные условия зарождения частиц новой фазы. Учитывая, что критическая степень пересыщения связана с величиной критического радиуса соотношением Томсона-Оствальда, граничные условия образования PbS с учетом кристаллизационного фактора могут быть определены из выражения:

$$pC_{\text{н}} = p\Pi_{\text{PbS}} - p\alpha_{\text{Pb}^{2+}} - pk_{\text{H}_2\text{S}} + 2p\text{H} - \frac{1}{2}pK_c - \frac{1}{2}p[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{н}} - \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{н}}}{\beta_{\text{S}}} - \frac{2\sigma V_{\text{M}}}{RT\tau_{\text{кр.экв.}}}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия для кристаллографической грани (111), равная 1,0 Дж/м<sup>2</sup>;  $V_{\text{M}}$  – молярный объем PbS, равный  $3,2 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура;  $\tau_{\text{кр.экв.}}$  – радиус зародыша критического размера.

Учет кристаллизационного фактора позволяет на 3–5 порядков уточнить значение начальной концентрации свинца в реакционной смеси.

Для оптимизации состава реакционной смеси были проведены кинетические исследования в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы PbS в присутствии галогенидов аммония для концентрационных пределов компонентов, моль/л: ацетат свинца 0,01–0,08; тиомочевина 0,3–0,7; цитрат натрия 0,1–0,4; водный раствор аммиака 2,0–5,0; хлорид, бромид, йодид аммония 0–0,4. Температура изменялась в пределах 333–363 К.

С учетом найденных частных порядков реакции по компонентам смеси были составлены формально-кинетические уравнения скорости осаждения PbS. В случае введения в реакционную смесь NH<sub>4</sub>Br уравнение имеет вид:

$$v_{\text{PbS}} = 1230 \cdot \exp\left(-\frac{50100}{RT}\right) C_{\text{Na}_2\text{Cit}}^{-0,6} \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0,7} \cdot C_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}}^{1,7} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Br}}^{-1,1} \cdot C_{\text{PbAc}_2} \quad (4)$$



Из уравнения (4) видно, что цитрат натрия, выступающий в качестве комплексообразующего агента для свинца, и бромид аммония ингибируют процесс образования PbS, а тиомочевина значительно его ускоряет. Выражение (4) использовано для определения состава реакционной смеси при гидрохимическом осаждении PbS, моль/л:  $[PbAc_2]=0,04$ ;  $[Na_3Cit]=0,3$ ;  $[N_2H_4CS]=0,58$ ;  $[NH_4G]=0,25$ ;  $[NH_4OH]=4,0$ .

В качестве примера на рис. 1 приведены типичные кинетические кривые осаждения PbS при различном содержании в реакционной смеси бромида аммония. Аналогичный характер имеют кинетические кривые в присутствии  $NH_4Cl$  и  $NH_4I$ . Наблюдаемое замедление процесса усиливается в ряду

$NH_4Cl \rightarrow NH_4Br \rightarrow NH_4I$ . Это обусловлено уменьшением концентрации ионов  $Pb^{2+}$  за счет образования его комплексных соединений и малорастворимых галогенидов и гидроксогалогенидов металла и одновременным снижением концентрации сульфидной серы, связанным с замедлением скорости гидролитического разложения тиомочевины из-за понижения pH реакционной смеси с 11,8 до 11,2; 11,0; 10,8 в присутствии  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4I$ , обладающих выраженным буферным действием.

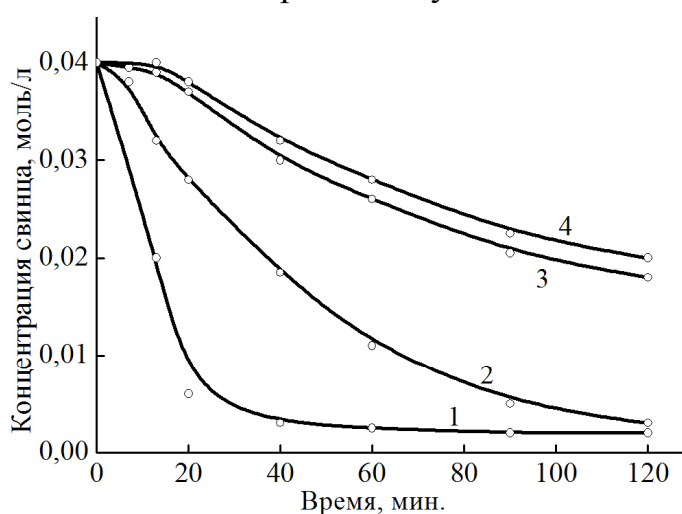


Рис. 1. Кинетические кривые осаждения твердой фазы PbS при концентрациях  $NH_4Br$ , моль/л:

0,0 (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4).

Температура - 353 К. Состав раствора, моль/л:

$PbAc_2$  - 0,04;  $Na_3Cit$  - 0,3;  $N_2H_4CS$  - 0,58;  $NH_4OH$  - 4,0

Установлено, что в пределах одного галогенида при увеличении его концентрации с 0,1 до 0,4 моль/л константа скорости образования PbS уменьшается. Так, в присутствии  $NH_4Br$  она изменяется от  $5,5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Усиление этой тенденции наблюдается в ряду  $NH_4Cl \rightarrow NH_4Br \rightarrow NH_4I$ . При концентрации солей 0,3 моль/л константа соответственно равна  $2,2 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . В отсутствие добавок аммонийных солей в реакционной смеси величина константы скорости образования PbS существенно выше —  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Об ингибировании процесса в присутствии  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4I$

свидетельствуют и значения энергии активации процесса, соответственно равные  $46,1 \pm 3,6$ ;  $50,1 \pm 3,1$ ;  $79,6 \pm 1,6$  кДж/моль.

Выявленные кинетические особенности осаждения сульфида свинца в присутствии галогенидов аммония, несомненно, оказывают существенное влияние на условия зарождения твердой фазы PbS, структуру и морфологию осаждаемых пленок.

**В четвертой главе** описаны результаты исследования структуры, состава и морфологии пленок сульфида свинца с использованием рентгеновского, элементного и электронно-микроскопического анализов, изучены фотоэлектрические свойства слоев PbS, осажденных в присутствии хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

В результате травления и послойного элементного анализа поверхности пленок с использованием Оже-электронной спектроскопии была установлена значительная нестехиометрия PbS по содержанию серы, составляющая от 0,4 до 5,7 ат. %. На рис. 2 приведено распределение примесных атомов кислорода, азота, углерода и хлора по толщине пленки сульфида свинца, допированной хлором. Обращает на себя внимание значительное содержание кислорода (до 2,2 ат. %) вблизи подложки и углерода (4,2 ат. %) в приповерхностном слое, свидетельствующие, вероятно, об образовании кислородсодержащих основных солей свинца на начальном этапе формирования слоя, а также цианамиды с ростом его толщины. Содержание галогенов увеличивается в ряду от хлора к йоду и находится в пределах от 1,6 до 2,8 ат. %.

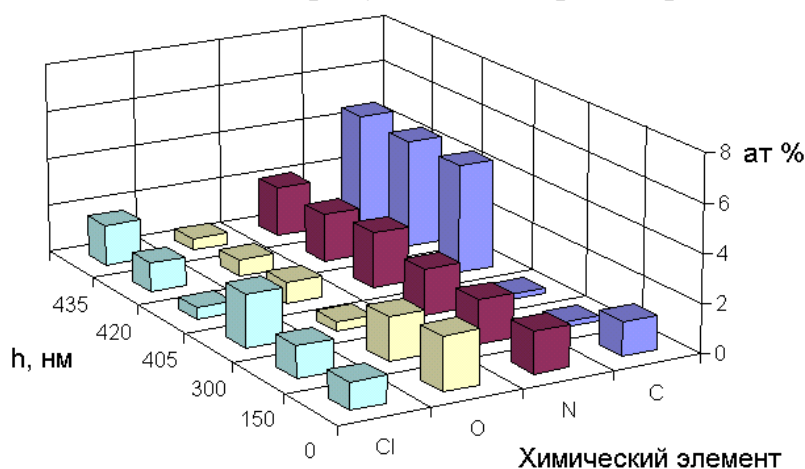


Рис. 2. Содержание C, N, O и Cl по толщине допированной хлором пленки PbS, синтезированной из реакционной смеси, содержащей моль/л:

PbAc<sub>2</sub> – 0,04; Na<sub>3</sub>Cit – 0,3; N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS – 0,58;  
NH<sub>4</sub>OH – 4,0; NH<sub>4</sub>Cl – 0,25. Температура – 343 К. Время

При изучении методом рентгеновской дифракции пленок PbS, осажденных без добавок и в присутствии галогенидов аммония, была найдена постоянная кристаллической решетки для кубического сульфида свинца со струк-

турой  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Установлено, что происходит увеличение параметра решетки PbS при введении в реакционную ванну галогенидов аммония.

Влияние вводимых в цитратно-аммиачную смесь солей галогенидов аммония на морфологию осаждаемых слоев представлено на рис. 3. Средний размер кристаллитов, по данным электронно-микроскопических исследований, изменяется от 260 нм для пленок, осажденных из растворов без добавки галогенидных солей, до 170; 120; 40 нм для слоев, полученных в присутствии соответственно  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4I$ . По результатам исследований установлено, что от хлора к йоду однородность структуры пленок PbS повышается.

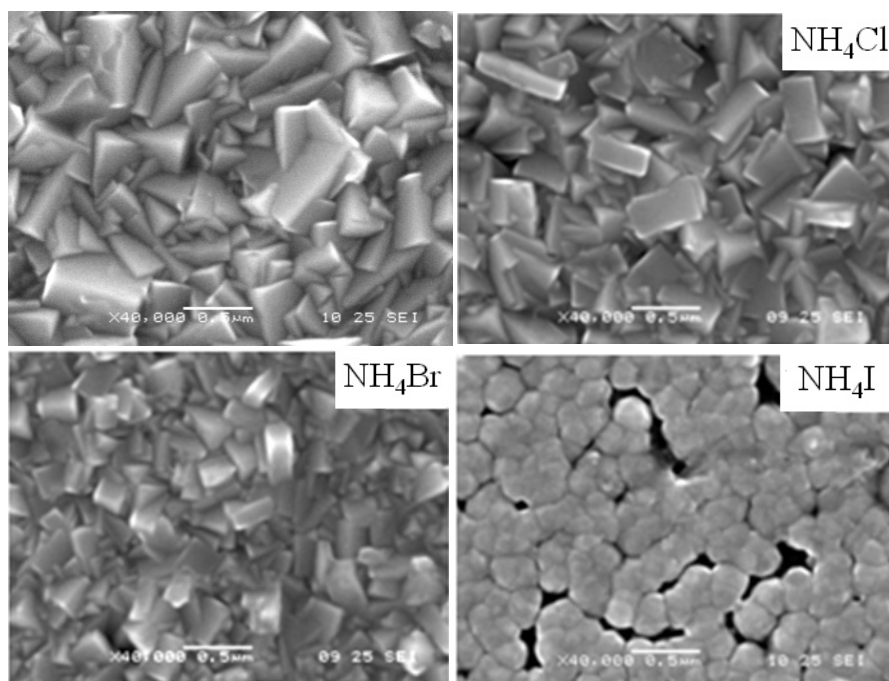


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS без добавок и в присутствии  $NH_4G$ . Состав раствора, моль/л:  $PbAc_2 - 0,04$ ;  $Na_3Cit - 0,3$ ;  $N_2H_4CS - 0,58$ ;  $NH_4OH - 4,0$ . Подложка – ситалл

Результаты оценки размера кристаллитов по определению областей когерентного рассеяния удовлетворительно согласуются с данными электронной микроскопии.

Обнаруженные различия в структуре, размерах микрокристаллитов пленок PbS могут существенно сказаться на их полупроводниковых свойствах. Для выяснения характера влияния галогенидов аммония на фотоэлектрические свойства пленок PbS в видимом и инфракрасном диапазонах спектра были проведены измерения темнового сопротивления, напряжения фотосигнала и шумов, постоянной времени. Оказалось, что введение в реакционную смесь галогенидов повышает уровень фотоответа пленок PbS к ИК-излучению в 20–500 раз по сравнению с недопированными слоями.

На рис. 4а приведены зависимости изменения вольт-ваттной чувствительности пленок (отношение напряжения сигнала фотоотклика к облученности образца) от концентрации солей в растворе. Для всех трех галогенидов отмечается выраженный максимум фотоотклика, соответствующий их содержанию в реакционной смеси 0,17–0,25 моль/л. По сенсibiliзирующей способности галогениды аммония можно расположить в ряд:  $\text{NH}_4\text{Br} \leq \text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{I}$ . Полученный уровень фоточувствительности пленок PbS, допированных галогенами, позволяет исключить технологическую операцию термообработки, используемую в большинстве случаев для сенсibiliзации слоев, что существенно упрощает технологическую схему получения фоточувствительных пленок PbS.

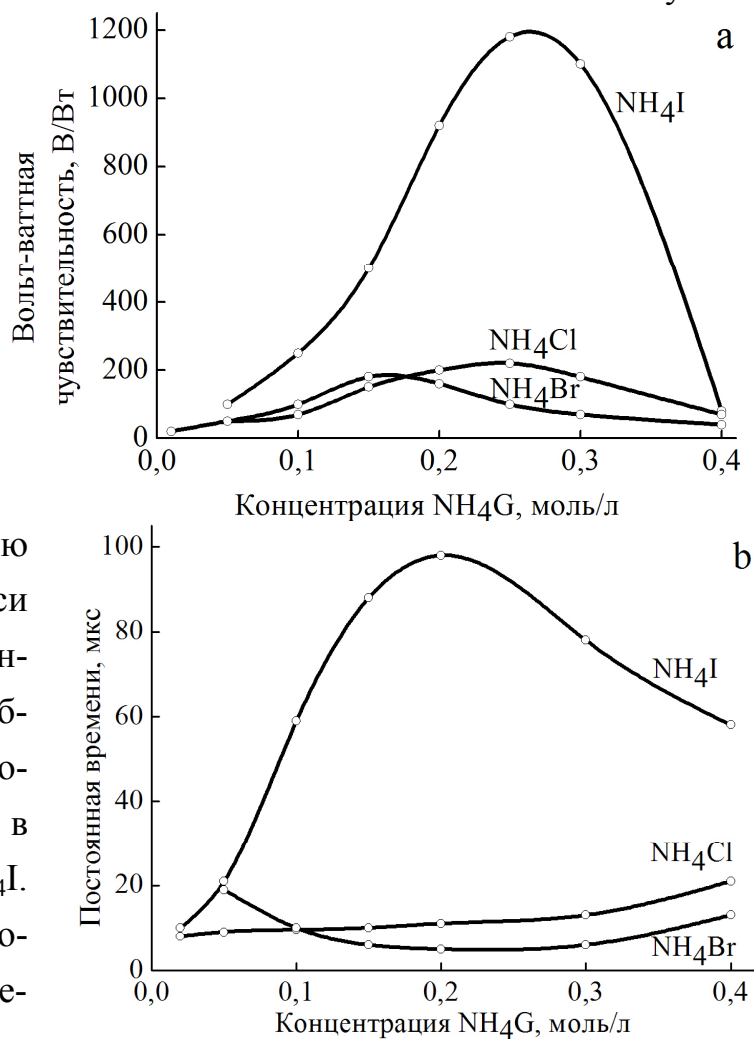


Рис. 4. Зависимость вольт-ваттной чувствительности (а) и постоянной времени (б) пленок PbS от концентрации в реакционном растворе  $\text{NH}_4\text{G}$

Допирование пленок PbS галогенами, в частности хлором и бромом, выявило еще одну интересную особенность свойств: anomalно низкие значения постоянной времени слоев (3–12 мкс) при относительно высоком уровне фоточувствительности (рис. 4б). Эти значения в 100–200 раз ниже, описанных в справочной литературе и представленных в коммерческих образцах детекторов PbS.

С целью объяснения полученных результатов были проведены низкотемпературные исследования всех видов пленок. Пленки PbS, осажденные из аммиачно-цитратной реакционной смеси, имеют "n" – тип проводимости. Допирование галогенами изменяет их полупроводниковые свойства. По данным низкотемпературных исследований введение в реакционный раствор NH<sub>4</sub>Cl придает слоям неустойчивый "p" – тип. До температуры 160 К наблюдается поведение пленок, характерное для PbS с собственной проводимостью при термической ширине запрещенной зоны 0,37–0,38 эВ. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными для собственного PbS. Введение в раствор NH<sub>4</sub>Br обеспечивает квазисобственный тип проводимости пленок до 180 К. Найденная термическая ширина запрещенной зоны составила около 0,40 эВ. Значительное уменьшение времени жизни носителей в этом случае можно объяснить формированием в запрещенной зоне PbS акцепторных уровней, обладающих высокой рекомбинационной способностью. Осаждение слоев из растворов, содержащих NH<sub>4</sub>I, дает выраженный "p" – тип проводимости и значение термической ширины запрещенной зоны 0,51–0,53 эВ, что объясняется вкладом широкозонных примесных галогенсодержащих фаз. Таким образом, при допировании пленок сульфида свинца галогенами от хлора к йоду за счет повышения степени компенсированности материала характер проводимости при T > 160 К изменяется от квазисобственного до выраженного "p" – типа.

Типичные кривые спектральной чувствительности слоев PbS, допированных различными галогенами, приведены на

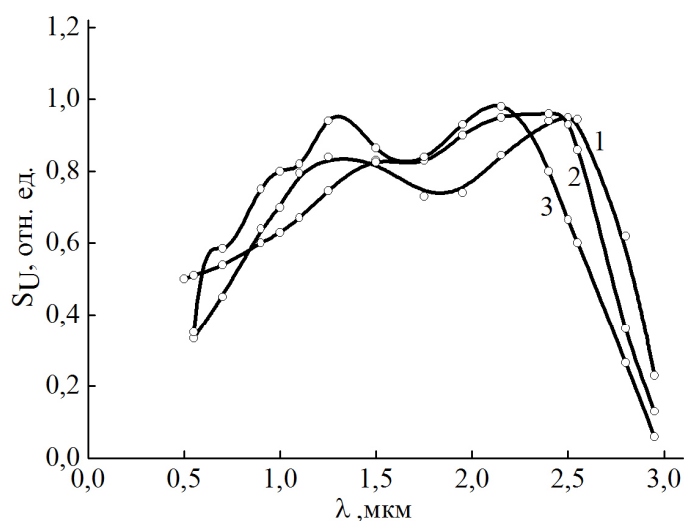


Рис. 5. Относительная спектральная фоточувствительность пленок PbS, осажденных из растворов, содержащих 0,3 моль/л NH<sub>4</sub>Br (1), NH<sub>4</sub>Cl (2), NH<sub>4</sub>I (3) при 300 К

рис. 5. Обращает на себя внимание некоторый сдвиг максимума на кривых фоточувствительности с 2,6 до 2,2 мкм и правой границы фоточувствительности в коротковолновую область в ряду NH<sub>4</sub>Br–NH<sub>4</sub>Cl–NH<sub>4</sub>I. Это коррелирует

с увеличением их вольт-ваттной чувствительности при оптимальном содержании этих солей в реакторе.

**В пятой главе** описана технология изготовления одноэлементных фоторезисторов, представлены результаты исследований их фотоэлектрических, амплитудно-частотных и других эксплуатационных характеристик. Для создания фотодетекторов, предназначенных для использования в пожарных извещателях, способных на ранней стадии регистрировать момент возгорания, предпочтительным является использование пленок сульфида свинца, допированных хлором и особенно бромом, поскольку они при достаточно высоких значениях фотоответа обладают очень малыми значениями постоянной времени (от 3 до 12 мкс). На основе этих слоев были разработаны экспериментальные образцы быстродействующих фоторезисторов.

Одноэлементные фоторезисторы изготавливались с использованием «мокрой» фотолитографии. Размеры чувствительного элемента составляли  $0,48 \times 0,48$ ;  $1,0 \times 1,0$  и  $1,5 \times 1,5$  мм. В качестве контактных площадок применялся электрохимически осажденный никель, к которому с использованием низкотемпературного припоя типа ПОСК припаивались проводники из тонкой медной проволоки. «Чип» фоторезистора в токе сухого воздуха или аргона помещался в корпус типа ТО-5. Основание и крышка корпуса соединялись с использованием лазерной сварки. Изготовленные фоторезисторы были подвергнуты комплексным исследованиям с определением основных пороговых, частотных и спектральных характеристик.

На рис. 6 приведены частотные характеристики изготовленных фоторезисторов на основе допированной бромом пленки PbS, представляющих особый интерес в связи с возможностью использования в быстродействующих пожарных извещателях мерцающего пламени. Данные, представленные на рисунке, подтверждают быстродействие разра-

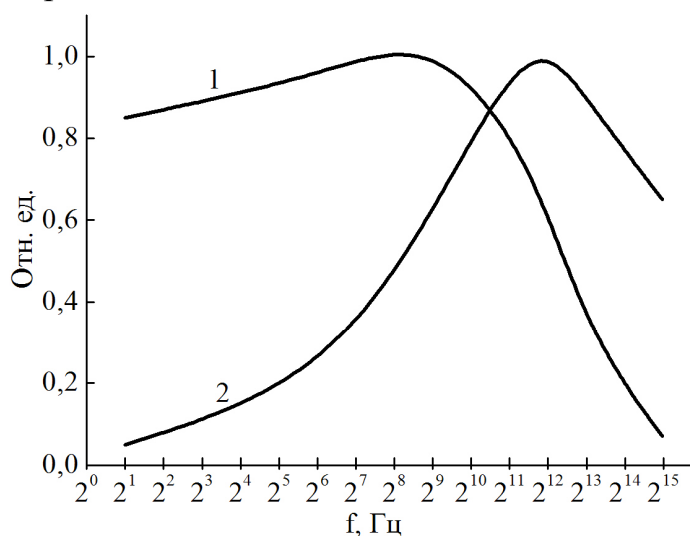


Рис. 6. Частотные характеристики фотоответа (1) и обнаружительной способности (2) фоторезистора на основе пленки PbS, допированной бромом

ботанного фоторезистора и его способность работать до частоты модуляции 32 кГц, что соответствует постоянной времени  $\sim 5$  мкс.

Результаты испытаний эксплуатационных характеристик фотодетекторов (устойчивости пороговых параметров во времени и влиянии на них периодических температурных воздействий), изготовленных на основе PbS, допированного хлором, показали высокую стабильность параметров на протяжении трех лет с момента изготовления. Постоянная времени сохранилась на уровне 4,3–7,4 мкс, темновое сопротивление также изменилось незначительно и составило 62–150 кОм, фотосигнал же в среднем вырос на 30 %, что, вероятно, связано с произошедшими процессами упорядочения структуры полупроводникового материала при старении.

Для выяснения влияния внешних воздействий на фотоэлектрические свойства разработанных фоторезисторов была проведена серия испытаний с периодическим их нагреванием до 333–343 К и последующей выдержкой при 300 К. Было установлено, что после пяти циклов периодического нагревания пороговые характеристики фоторезисторов практически стабилизируются, что говорит о постоянстве их свойств при длительных нагревах до 343 К. Исследования показали, что экспериментальные фоторезисторы выдерживают кратковременный (20–30 минут) нагрев до 373 К без заметного ухудшения фотоэлектрических характеристик.

Представляющие особый интерес и перспективу фоторезисторы на основе бромсодержащих слоев сульфида свинца обладают следующими фотоэлектрическими и спектральными характеристиками при 298 К: темновое сопротивление – 80–120 кОм, диапазон спектральной чувствительности – 0,4–3,0 мкм, положение максимума спектральной чувствительности – 2,5–2,6 мкм, обнаружительная способность в  $\lambda_{max}$  для чувствительного элемента с размерами 0,48×0,48 мм – до  $2,0 \cdot 10^{10}$  см·Вт<sup>-1</sup>·Гц<sup>1/2</sup>, постоянная времени – 3–5 мкс. Охлаждение чувствительного слоя до 213 К приводит к росту обнаружительной способности до  $3,0 \cdot 10^{10}$  см·Вт<sup>-1</sup>·Гц<sup>1/2</sup>.

Разработанные фоторезисторы перспективны при использовании как без охлаждения, так и при установке одно-, двухкаскадных термоэлектрических охладителей (ТЭО) для применения в качестве ИК-приемников в активных узлах пожарной сигнализации и пожарных извещателях для обнаружения очагов открытого пламени и начальной фазы возгорания в условиях ограни-

ченной видимости. Установка входного окна из кремния позволяет исключить ослепление прибора солнечным и другим фоновым излучением и резко уменьшить частоту ложных срабатываний. Разработанные ИК-датчики могут работать как автономно, так и в составе автоматической системы пожарной сигнализации в нефтяной, угольной, газовой промышленности, на предприятиях по переработке пожаро- и взрывоопасных веществ, складах ЛВЖ, для обнаружения возгораний в двигателях воздушных судов, замкнутых объемах, на железнодорожном и морском транспорте, глубоководных аппаратах.

## ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ ионных равновесий и определены граничные условия осаждения сульфида и гидроксида свинца в цитратно-аммиачной системе, в том числе с учетом кристаллизационного фактора.

2. Выявлены физико-химические закономерности осаждения PbS в зависимости от допирующей добавки галогенов. Установлено, что введение в реакцию смесь галогенидов аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ) ингибирует процесс образования твердой фазы сульфида свинца. Энергия активации процесса образования PbS в присутствии в реакционной смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$  составила  $46,1 \pm 3,6$ ;  $50,1 \pm 4,1$ ;  $79,6 \pm 1,6$  кДж/моль.

3. С использованием полнопрофильного метода Ритвелда произведен расчет периода кристаллической решетки пленок PbS, синтезируемых из реакционных смесей, включающих галогениды аммония. Сделан вывод, что в ряду  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Br} \rightarrow \text{NH}_4\text{I}$  наблюдаемое увеличение постоянной кристаллической решетки ( $0,59318 \pm 0,00006$ ,  $0,59332 \pm 0,00008$ ;  $0,59331 \pm 0,00012$  нм) обусловлено ростом содержания галогена в пленке (Cl–1,6 ат.%; Br–1,9 ат.%; I–2,8 ат. %).

4. Размеры микрокристаллитов пленок PbS (Cl), PbS (Br), PbS (I), оцененные по формуле Дебая (140, 120, 40 нм), удовлетворительно согласуются с данными электронной микроскопии (170, 120, 40 нм).

5. Низкотемпературными исследованиями установлен переход квазисобственного типа проводимости в выраженный “*p*”-тип с увеличением термической ширины запрещенной зоны, составляющей  $0,37-0,38$ ;  $0,40$ ;  $0,51-0,53$  эВ, в ряду PbS (Cl), PbS (Br), PbS (I).



6. Впервые синтезированы фоточувствительные пленки сульфида свинца с аномально малой постоянной времени (3–12 мкс), которая в 100–200 раз меньше аналогичного параметра известных образцов.

7. Разработаны и изготовлены экспериментальные образцы одноэлементных фоторезисторов на основе допированных хлором и бромом пленок PbS. Исследованы их частотные, температурные и эксплуатационные характеристики. Фоторезисторы на основе пленок сульфида свинца с добавкой брома внедрены для изготовления экспериментальной партии пожарных извещателей.

### **Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:**

#### **Статьи в ведущих рецензируемых журналах**

1. Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов / В. Ф. Марков, А. В. Шнайдер, М. П. Миронов, В. Ф. Дьяков, Л. Н. Маскаева // Перспективные материалы. – 2008. – № 3. – С. 28–32.

2. Быстродействующие инфракрасные детекторы обнаружения очагов открытого пламени и тления / А. В. Шнайдер, М. П. Миронов, А. В. Гусельников, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – № 2. – С. 14–17.

#### **Патенты**

3. Пат. 74709 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> G 01 N 21/55. Делитель оптического пучка / Р. Д. Мухамедьяров, М. П. Миронов, В. Ф. Дьяков, А. В. Шнайдер, Х. Н. Мухамедзянов, Г. Р. Мухамедьярова, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков; заявитель и патентообладатель Урал. гос. тех. ун-т. – № 2008111115/22; заявл. 24.03.08; опубл. 10.07.08, Бюл. № 19. – 2 с. : ил.

#### **Статьи в научных сборниках**

4. Исследование электрофизических свойств пленок PbS с целью применения в качестве чувствительных элементов приборов обнаружения очагов возгорания и тления / М. П. Миронов, А. В. Шнайдер, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков // Химия и химическая технология / Сборник трудов. Урал. гос. техн. ун-т. Екатеринбург, 2006. – С. 89-92.

#### **Материалы Международных и Всероссийских конференций**

5. Структура и свойства нанокристаллических пленок сульфида свинца / М. П. Миронов, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, Г. Р. Мухамедьярова,

А. В. Шнайдер, С. А. Орлов // Перспективные химические материалы и технологии для различных отраслей народного хозяйства : Сб. докладов науч.-практ. конф., Екатеринбург, 23 нояб. 2005 г. / ЗАО «Урал. выставки –2000». – Екатеринбург, 2005. – С. 60–63.

6. Фотоприемники для ближнего ИК-диапазона на основе легированного галогенидами PbS / М. П. Миронов, А. В. Шнайдер, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // Прикладная оптика – 2006 : Сб. тр. VII Межд. науч. конф. Т. 2. Оптические материалы и технологии, С. Петербург, 16 – 20 окт. 2006 г. / Оптическое общество им. Д. С. Рождественского. – С. Петербург, 2006. – С. 290.

7. Кинетика осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, морфология и структура пленок / М. П. Миронов, А. В. Шнайдер, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация : Тез. докладов IV Межд. науч. конф., Иваново, 19 – 22 сент. 2006 г. / Ивановский гос. хим.-техн. ун-т. – Иваново, 2006. – С. 219.

8. Optical sensors based on nanocrystalline films of chloride-doped lead sulfide / М. Р. Mironov, L. N. Maskaeva, V. F. Markov, A. V. Shnaider // Solid State Sciences : Fifth International Conference on Inorganic Materials, Ljubljana, Slovenia, 23 – 26 Sept. 2006 / Cankarjev Dom Cultural and Congress Centre. – Ljubljana, 2006. – P. 133–134.

9. Свойства пленок сульфида свинца, дозированных галогенидами / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, А. В. Шнайдер, М. П. Миронов // Полупроводники–2007: Тез. докладов VIII Росс. конф. по физике полупр., Екатеринбург, 30 сент. – 5 окт. 2007 г. / Ин-т физики металлов УрО РАН. – Екатеринбург, 2007. – С. 117.

10. Halogenide control of microstructure and functional properties of thin lead sulfide films / L. N. Maskaeva, V. F. Markov, A. V. Shnaider, V. F. Dyakov, A. V. Guselnikov // Solid State Chemistry and Modern micro- and nanotechnologies : VII International Scientific Conference, Kislovodsk, 17 – 22 Sept. 2007. – Kislovodsk, 2007. – P. 483.

11. Текстура и морфология пленок PbS, осажденных в присутствии галогенидов /А. В. Гусельников, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, А. В. Шнайдер, В. Ф. Дьяков // РСНЭ-2007: Материалы VI Нац. конф. по прим. рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования ма-

териалов, Москва, 12 – 17 ноября 2007 г. / Ин-т кристаллографии РАН. – Москва, 2007. – С. 264.

12. Портативный газоанализатор опасных концентраций угарного газа и оксидов азота / М. П. Миронов, А. В. Шнайдер, А. В. Гусельников, В. Ф. Марков // Актуальные проблемы обеспечения безопасности: материалы Второй межд. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 5 дек. 2007 г. / Урал. ин-т ГПС МЧС России. – Екатеринбург, 2008. – С. 171.

13. Быстродействующие инфракрасные устройства обнаружения очагов открытого пламени в закрытых помещениях / М. П. Миронов, А. В. Шнайдер, Л. Н. Маскаева // Актуальные проблемы обеспечения безопасности: материалы Второй межд. науч.-практ. конф., Екатеринбург, 5 дек. 2007 г. / Урал. ин-т ГПС МЧС России. – Екатеринбург, 2008. – С. 172.

14. Новые технические решения ИК-детекторов открытого пламени / А. В. Шнайдер, М. П. Миронов, В. Ф. Дьяков, Х. Н. Мухамедзянов, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы Межд. науч.-практ. конф. Ч. 2, М., 15 мая 2008 г. / ФГУ ВНИИПО МЧС России. – Москва, 2008. – С. 231–233.

15. Быстродействующие детекторы ИК-диапазона на основе пленок сульфида свинца, допированных бромом / А. В. Шнайдер, М. П. Миронов, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева // Безопасность критичных инфраструктур и территорий: Тезисы докладов II Всероссийской конф. и XII Школы молодых ученых. Екатеринбург, 8 – 12 дек. 2008 г. / Урал. ин-т ГПС МЧС России. – Екатеринбург, 2008. – С. 248–249.

Автор выражает благодарность за консультации и квалифицированные советы при написании диссертационной работы профессору, д.х.н. **В. Ф. Маркову** и к.с.н. **М. П. Миронову**.