

V. M. Bakanov, L. N. Maskaeva, V. F. Markov

*Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM
of Russia, 22 Mira street, Ekaterinburg
Phone: +7(343)360-81-68;
E-mail: mln@ural.ru*

Thermosensitization of nanostructured PbSe films

The mode and conditions of thermal sensitization in the temperature range 648–698K lead selenide films deposited from ethylenediamine acetate system were determined. The effect of heat treatment on the morphology and properties of photosensitive chemically deposited films of PbSe was showed. It is concluded that the results obtained by hydrochemical synthesis of nanostructured highly sensitive to infrared range radiation layer of lead selenide provide performance on the level of best foreign analogues.

© Bakanov V. M., Maskaeva L. N., Markov V. F., 2015

Introduction

Lead selenide is a semiconductor material most in demand for the creation of IR detectors for spectral range of 2–5 μm ^{1,2}. One of the promising methods of forming of PbSe thin layers with high functional properties is hydrochemical deposition. This method is simple to implement, has a wide range of technological capabilities helping, by having in its base a colloid-chemical stage, to create nanostructured semiconductor layers^{3,4}.

The present study is devoted to the study of the process of thermosensitization of hydrochemically deposited PbSe films for providing high sensitivity for IR radiation.

The experimental part

Hydrochemical synthesis of lead selenide layers was carried out in a fixed-type reactor at temperature range of 308–343 K at the process time of 40–60 minutes.

One of the key questions in obtaining highly-functional PbSe films is the question of formulating of the reactionary bath tank. From the point of view of producing films of a certain thickness and structure, the choice of complexing agents for lead ions is important; this role was performed by ethylenediamine $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4$ and ammonium acetate $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. As an antioxidant for unstable in air aqueous solutions of selen carbamide CSeN_2H_4 , sodium sulfite Na_2SO_3 was used. For increasing of the sensitivity of the lead selenide films to infrared radiation, ammonium iodide NH_4I was additionally introduced into the reaction mixture.

Degreased pyroceramics plates ST-150 were used as substrates.

Preparation of highly sensitive to IR radiation PbSe films requires a manda-

tory operation of sensitization, for which annealing in air is used. Heating leads to the recrystallization of layers and oxygen-phased additions, in particular, to the formation of oxygen-containing impurity phases such as PbO , PbSeO_3 . Their presence in the layer helps to optimize the carrier density and increase the value of photo response. For this work, annealing of the deposited films was carried out at temperature range 648–698 K.

The crystal structure of the deposited lead selenide films was investigated in details using X-ray diffraction. Radiographs were obtained on a diffractometer "DRON-4" in the angular range $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ in step-scan mode, $\Delta\theta = 0.03$ degrees.

Results and discussion

Using X-ray diffraction, it was found that annealing leads to some increase in constant of the PbSe crystal-lattice (structure B1) from $a = 0.61185$ nm for the freshly precipitated layers to $a = 0.61606$ nm for the heat-treated at 678 K. This may be due to the process of film recrystallization and the ordering of their structure.

The results of electron microscopy studies of PbSe layers are shown in Fig. 1. It draws attention that freshly precipitated PbSe layer (Fig. 1a) is formed of spheri-

Copper radiation using pyrolytic graphite as a monochromator for distinguishing $\text{CuK}\alpha$ doublet from the continuous spectrum was used.

Electron microscopic images of PbSe layers are made with a scanning electron microscope JSM-6390.

The measurement of photoresponse of synthesized films was carried out on measuring stand K.54.410 after the electrochemical deposition of paired nickel contacts. The blackbody 573 K was used as a radiation source, providing the irradiated samples at 9×10^{-5} $\text{Vt}\cdot\text{sm}^{-2}$ and at a modulation frequency of radiation in the optical flow 1200Hz. The bias voltage is set at 6 V/mm.

cal particles with prevailing globule sizes of 80–200 nm, which, in turn, are composed of spherical units of $\sim 25\text{--}40$ nm in diameter.

Thus, obtained hydrochemical PbSe deposited layers are nanostructured in their architecture.

It can be concluded that formation and growth of films of lead selenide from aqueous solutions proceeds according to cluster-cluster aggregation, involving colloid chemical processes happening not

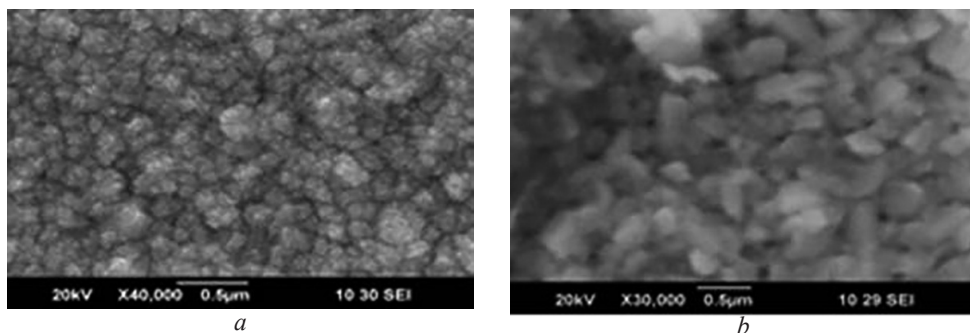


Fig. 1. Electron microscopic images of freshly precipitated (a) and annealed at a temperature of 678 K (b) PbSe films. Annealing time is 10 minutes

only on the substrate surface but also in volume of the reaction mixture.

Heat treatment significantly alters films morphology. As a result of recrystallization, an increase in primary nanoscale aggregates up to 300–600 nm with changing their crystallographic form occurs (see Fig. 1b).

We shall note that the size of the films microcrystals from the results of electron microscopy studies are in good agreement with the estimate of the average size of the coherent scattering films regions, calculated according to the Debye-Sherrer formula from X-ray data from the studies.

Fig. 2 shows the dependence of the photo-response of PbSe films from the time they were annealed at temperatures of 648, 673 and 698 K. Dependencies have pronounced maximum of response, which with increasing temperature shifts toward shorter annealing. Annealing at 698 K leads apparently to a sharp increase in the rate of oxidation of lead selenide and characterized by narrow time ranges of rated maximum photoresponse. On the other hand, it is clear that at an annealing temperature of 648 K, the process of sensitization is significantly lengthened, not allowing achieving a high volt-watt sensitivity of the films. It can be concluded that the magnitude of photoresponse of layers is the result of interconnected time-temperature effects on the structure and

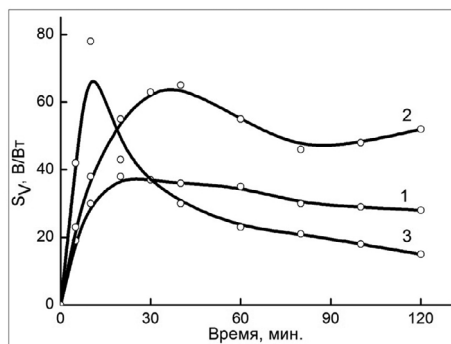


Fig. 2. Dependence of the current-watt sensitivity of the PbSe films on duration of annealing at 648 K (1), 673 (2), 698 K (3)

composition of impurity. To ensure high values of photoresponse, it is necessary to select conditions to achieve a certain degree of recrystallization and the level of oxygenation of the layer. It is found that the decrease in crystallite sizes, which form PbSe films, contributes to a significant increase in the level of its photoresponse.

Thus, the heat treatment of hydrochemically in air deposited nanostructured PbSe films by choosing of mode and process parameters, provides the possibility of obtaining layers with high values of the photoresponse to IR radiation, including to the level typical of the best foreign models.

1. Butkevich V. G., Bochkov V. D., Globus E. R., *Applied Physics*. 2001; 6:66.
2. Bode D. E. *Detectors on basic Ph-salts*. 1968; 3:299–327.
3. Markov V. F., Maskaeva L. N., Ivanov P. N. *Hydrochemical precipitation of film sulfide metals: modelling and experiment*. Ekaterinburg: UrO RAN:2006, 216.
4. Markov V. F., Maskaeva L. N., Loshrareva L. D., Uimin S. I., Kitaev G. A., $Pb_{1-x}Sn_xSe$ Substitutional solid solution prepared by coprecipitation from aqueous solution. *Inorganic materials*. 1997; 33(6) : 665.

В. М. Баканов, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков

*Кафедра химии и процессов горения.
Уральский институт ГПС МЧС России,
ул. Мира, 22, 620002, Екатеринбург.
Тел.: (343) 360-81-68; E-mail: mln@ural.ru*

Термосенсибилизация наноструктурированных пленок PbSe

Определены режимы и условия термосенсибилизации в температурном диапазоне 648–698 К пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной системы. Показано влияние термообработки на морфологию и фоточувствительные свойства химически осажденных пленок PbSe. Сделан вывод о том, что гидроксимиический синтез обеспечивает получение наноструктурированных высокочувствительных к ИК-излучению слоев селенида свинца на уровне лучших зарубежных аналогов.

© Баканов В. М., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф., 2015

Введение

Селенид свинца является полупроводниковым материалом, наиболее востребованным для создания ИК-детекторов для спектрального диапазона 2–5 мкм [1, 2]. Одним из перспективных методов формирования тонких слоев PbSe с высокими функциональными свойствами является гидроксимиическое осаждение. Этот метод достаточно прост в реализации, обладает широкими технологическими возможностями, позволяющими за счет находящейся в его основе коллоидно-химической стадии создавать наноструктурированные полупроводниковые слои [3, 4].

Настоящее исследование посвящено исследованию процесса термосенсибилизации гидроксимиически осажденных пленок PbSe с целью

обеспечения высокой чувствительности к ИК-излучению.

Одним из ключевых для получения высокофункциональных пленок PbSe является вопрос формирования рецептуры реакционной ванны. С точки зрения получения пленок определенной толщины и структурированности важен выбор комплексообразующих агентов для ионов свинца, роль которых выполняли этилендиамин $C_2H_4N_2H_4$ и ацетат аммония NH_4CH_3COO . В качестве антиоксиданта для неустойчивых на воздухе водных растворов селенокарбамида $CSeN_2H_4$ использовали сульфит натрия Na_2SO_3 . Для повышения чувствительности пленок селенида свинца к ИК-излучению в реакционную смесь дополнительно вводили соль йодида аммония NH_4I .

Экспериментальная часть

Гидрохимический синтез слоев селенида свинца осуществляли в реакторе стационарного типа в диапазоне температур 308–343 К при продолжительности процесса 40–60 мин. В качестве подложек использовались предварительно обезжиренные ситалловые пластины марки СТ-150.

Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbSe требует применения обязательной операции сенсибилизации, в качестве которой используется отжиг в воздушной атмосфере. Нагрев приводит к рекристаллизации слоев и дозированному введению кислорода, в частности, к образованию кислородсодержащих примесных фаз таких, как PbO, PbSeO₃. Их присутствие в слое способствует оптимизации концентрации носителей и повышению величины фотоответа. В работе отжиг осажденных пленок проводили в температурном диапазоне 648–698 К.

Кристаллическая структура осажденных пленок селенида свинца

детально исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей. Рентгенограммы были получены на дифрактометре «Дрон-4» в интервале углов $2\theta = 20\text{--}90^\circ$ в режиме пошагового сканирования $\Delta\theta = 0,03^\circ$. Использовали медное излучение с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $\text{CuK}\alpha$ – дублета из сплошного спектра.

Электронно-микроскопические изображения слоев PbSe выполнены с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390.

Измерение фотоотклика синтезированных пленок осуществляли на измерительном стенде К.54.410 после электрохимического нанесения парных никелевых контактов. В качестве источника излучения использовали АЧТ 573 К, обеспечивающего облученность образца на уровне 9×10^{-5} Вт·см⁻² при частоте модуляции излучения оптического потока 1200 Гц. Напряжение смещения устанавливали 6 В/мм.

Результаты и их обсуждение

Методом рентгеновской дифракции было установлено, что отжиг приводит к некоторому увеличению постоянной кристаллической решетки PbSe (структура B1) с $a = 0,61185$ нм для свежесажженных слоев до $a = 0,61606$ нм, для термообработанных при 678 К. Это может быть обусловлено протеканием процесса рекристаллизации пленок и упорядочением их структуры.

Результаты электронно-микроскопических исследований изображений слоев PbSe представлены на рис. 1. Обращает на себя внимание то, что

свежесажженный слой PbSe (рис. 1, а) сформирован из частиц сферической формы с преобладающими размерами глобул 80–200 нм, которые, в свою очередь, состоят из сферических агрегатов диаметром 25–40 нм. Таким образом, полученные в работе гидрохимически осажденные слои PbSe по своей архитектуре являются наноструктурированными.

Отсюда можно сделать вывод, что образование и рост пленок селенида свинца из водных растворов протекает по механизму кластер-кластерной

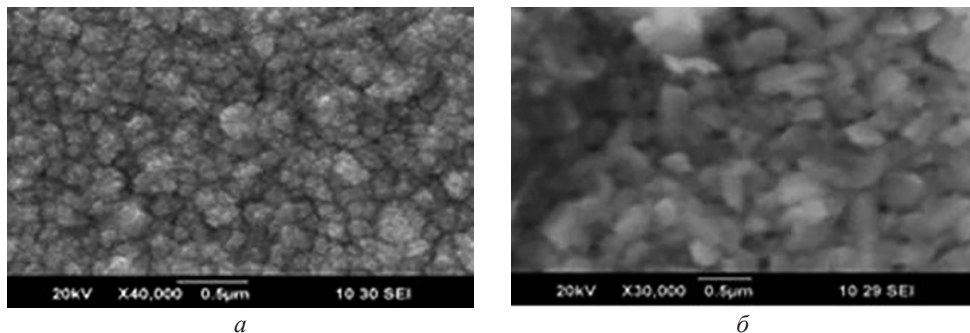


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения свежесозданных (а) и отожженных при температуре 678 К (б) пленок PbSe. Время отжига – 10 минут

агрегации с участием коллоидно-химических процессов, протекающих не только на поверхности подложки, но и в объеме реакционной смеси.

Термообработка существенно изменяет морфологию пленок. В результате рекристаллизации происходит увеличение первичных наноразмерных агрегатов до 300–600 нм с изменением их кристаллографической формы (рис. 1, б).

Отметим, что размеры микрокристаллитов пленок из результатов электронно-микроскопических исследований хорошо согласуются с оценкой средних размеров областей когерентного рассеяния пленок, рассчитанных по формуле Дебая – Шеррера из данных рентгеновских исследований.

На рис. 2 приведены зависимости фотоотклика пленок PbSe от времени их отжига при температурах 648, 673 и 698 К. Зависимости имеют выраженный максимум отклика, который с ростом температуры сдвигается в сторону меньшей продолжительности отжига. Отжиг при температуре 698 К приводит, по-видимому, к резкому возрастанию скорости окисления селенида свинца и характеризуется узким временным диапазоном максимума

фотоответа. С другой стороны, видно, что при температуре отжига 648 К значительно удлиняется процесс сенсibilизации, не обеспечивая достижения высокой вольт-ваттной чувствительности пленок. Можно сделать вывод о том, что величина фотоотклика слоев является результатом взаимосвязанного температурно-временного воздействия на их структуру и примесный состав. Для обеспечения высоких значений фототклика необходим подбор условий для достижения определенной степени рекристаллизации и уровня оксигенизации слоя. Установлено, что уменьшение размеров кристалли-

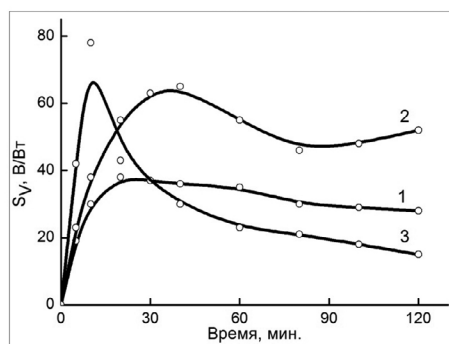


Рис. 2. Зависимость вольт-ваттной чувствительности пленок PbSe от продолжительности отжига при 648 К (1), 673 К (2), 698 К (3)

тов, формирующих пленку PbSe, способствует существенному повышению уровня ее фотоответа.

Таким образом, термообработка на воздухе гидрокхимически осажденных наноструктурированных пленок PbSe

путем подбора режима и параметров процесса обеспечивает возможность получения слоев с высокими значениями фотоотклика к ИК-излучению, в том числе до уровня, свойственного лучшим зарубежным образцам.

1. Буткевич В. Г., Бочков В. Д., Глобус Е. Р. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца. Прикладная физика. 2001; 6: 66.
2. Боде Д. Е. Детекторы на основе солей свинца / пер. с англ. 1968. Т. 3. С. 299–327.
3. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 216 с.
4. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Лошкарева Л. Д., Уймин С. Н., Китаев Г. А. Получение твердых растворов замещения в системе свинец-олово-селен соосаждением из водных растворов. Неорганические материалы. 1997: 33; 665.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Bakanov V. M., Maskaeva L. N., Markov V. F. Thermosensitization of nanostructured PbSe films // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. № 2. P. 164–170.