



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*H01L 31/1828 (2020.08)*

(21)(22) Заявка: 2019111460, 17.04.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
17.04.2019

Дата регистрации:  
18.03.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.04.2019

(43) Дата публикации заявки: 19.10.2020 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 18.03.2021 Бюл. № 8

Адрес для переписки:  
620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.  
Мира, 19, Центр интеллектуальной  
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Юрк Виктория Михайловна (RU),  
Маскаева Лариса Николаевна (RU),  
Марков Вячеслав Филиппович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2617350 С1, 24.04.2017. RU  
2552588 С1, 10.06.2015. WO2018/163325 А1,  
13.09.2018. CN 101405654 В, 07.03.2012.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения, а именно к технологии получения тонких фоточувствительных пленок селенида свинца, находящих широкое применение в приборах регистрации ИК-излучения в диапазоне 1-5 мкм. Пленки селенида свинца осаждают на диэлектрическую подложку из водных растворов, содержащих соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, йодид аммония, селеномочевину,

при осаждении в раствор дополнительно вводят хлорид олова (II) в качестве ингибитора процесса окисления селеномочевины в количестве 0,0005-0,003 моль/л. Свежеосажденные образцы подвергают термообработке при 653-673 К. Технический результат изобретения: повышение фоточувствительности пленок селенида свинца к ИК-излучению до 300 В/Вт при комнатной температуре и до 1853 К при неглубоком охлаждении до -60°C. 1 табл., 3 пр.

RU 2 745 015 C2

RU 2 745 015 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H01L 31/1828 (2020.08)*

(21)(22) Application: **2019111460, 17.04.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**17.04.2019**

Registration date:  
**18.03.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **17.04.2019**

(43) Application published: **19.10.2020 Bull. № 29**

(45) Date of publication: **18.03.2021 Bull. № 8**

Mail address:

**620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.  
Mira, 19, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti,  
Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Yurk Viktoriya Mikhajlovna (RU),  
Maskaeva Larisa Nikolaevna (RU),  
Markov Vyacheslav Filippovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING PHOTSENSITIVE LAYERS OF LEAD SELENIDE**

(57) Abstract:

FIELD: semiconductor material science.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing thin photosensitive films of lead selenide, which are widely used in devices for detecting infrared radiation in range of 1–5 mcm. Lead selenide films are deposited on a dielectric substrate from aqueous solutions containing a lead (II) salt, ethylenediamine, ammonium acetate, ammonium iodide, selenourea, during precipitation, tin (II) chloride is additionally

added to the solution as an inhibitor of the selenourea oxidation process in amount of 0.0005–0.003 mol/l. Freshly deposited samples are subjected to thermal treatment at 653–673 K.

EFFECT: technical result of invention is high photosensitivity of lead selenide films to infrared radiation up to 300 V/W at room temperature and up to 1,853 K at shallow cooling to –60 °C.

1 cl, 1 tbl, 3 ex

**RU 2 745 015 C 2**

**RU 2 745 015 C 2**

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения, а именно - к технологии получения тонких фоточувствительных пленок селенида свинца, находящихся широкое применение в приборах детектирования оптического излучения в инфракрасном диапазоне длин волн, в создании высокоэффективных устройств преобразования солнечной энергии, термоэлектрических преобразователей, химических сенсоров.

Перспективным методом получения фоточувствительных пленок PbSe является гидрохимическое осаждение. Метод аппаратно прост, экономичен и позволяет формировать тонкие слои PbSe управляемого состава с переменными функциональными свойствами [Миронов М.П., Дьяков В.Ф., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18. №2. С. 29, Huang Ch.-H., Jan Y.-L., Chuang W.-J., Lu P.-T. // Crystals. 2018. V. 8. N 9. P. 343, Wang S., Shen T., Bai H., Li B., Tian J. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 34. P. 8020]. Одним из преимуществ данной технологии является возможность получать слои с высокой фоточувствительностью уже в процессе подготовки чувствительного элемента, в то время как фотоотклик слоев, полученных различными физическими методиками, имеет низкие значения, а высокий порог обнаружительной способности приемника достигается лишь за счет усложнения конструкции фоторезистора. Так, например, в работе [Тропина Н.Э. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2009. Т. 64. №6. С. 47] увеличение обнаружительной способности прибора регистрации ИК-излучения достигалось при увеличении количества чувствительных элементов в фотоприемнике до 48, а в публикации [Lee H., Oh Ch., Hahn J.W. // Infrared Physics & Technology. 2013. V. 57. P. 50] - до 256, в результате чего происходит усложнение технологии производства и удорожание датчиков.

При получения тонких пленок PbSe методом гидрохимического осаждения в качестве источника селенид-ионов используют различные селенсодержащие соединения. Однако наиболее высокие пороговые характеристики достигаются в случае использования в качестве халькогенизатора селеномочевины [Ren Y.X., Dai T.J., Luo W.B., Liu X.Z. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 190]. Одним из особенностей использования данного реагента является неустойчивость его водных растворов к процессам окисления кислородом воздуха, в результате которых в растворе образуется коллоидный селен. Образующиеся частицы коллоидного селена способны неконтролируемо входить в состав синтезируемых пленок PbSe, что оказывает негативное воздействие на их функциональные свойства.

Известно несколько способов ингибирования окисления водных растворов селеномочевины. Так в работе [Баканов В.М., Смирнова З.И., Мухамедзянов Х.Н., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 13. №4. С. 401] описана методика гидрохимического осаждения фоточувствительных пленок PbSe из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси, в которую дополнительно вводили раствор сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для предотвращения окисления селеномочевины. После термообработки свежесажженных слоев при температурах 648-698 К максимальная величина фоточувствительности составила 68 В/Вт. Недостатком данной технологии является низкий уровень фотоответа, связанный с присутствием в растворе сульфит-ионов, что приводит к образованию малорастворимой фазы  $\text{PbSO}_3$  и загрязнению пленки селенида свинца серой. В работе [Третьякова Н.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Мухамедзянов Х.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. №2. С. 189] ингибирование разложения селеномочевины

также достигалось добавкой сульфата натрия при их молярном соотношении 1:1. При этом термосенсибилизация пленок PbSe и исследование их фотоэлектрических характеристик в работе не проводились, однако, следует отметить, что свежесаженные образцы характеризовались высоким содержанием примесной фазы PbSO<sub>3</sub>.

5 В работе [Kim D., Kim H.S. // Materials Letters. 2018. V. 215. P. 191] для синтеза наночастиц селенида свинца готовили раствор селеномочевины низкой концентрации, 1.5 ммоль/л, в водном растворе с добавлением 2-метоксиэтанола, охлажденного до -5°C. Пленки PbSe получали нанесением суспензии, содержащей нанокристаллы селенида свинца, на вращающуюся подложку. Затем полученные образцы подвергали  
10 термообработке при 100-400°C в течение 30 минут в атмосфере аргона, в результате чего их электропроводность возрастала до 20.5 См·см<sup>-1</sup>. При этом другие фотоэлектрические характеристики не исследовались.

В публикациях [Campos M.P., Hendriks M.P., Beecher A.N., et.al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 2296, Jana M.K., Murali B., Krupanidhi S.B., Biswas K., Rao C.N.R. // J. Mater. Chem. C. 2014. N 2. P. 6283] для предотвращения окисления селеномочевины через ее  
15 растворы пропускали инертные газы. Дополнительно в работе [Campos M.P., Hendriks M.P., Beecher A.N., et.al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 2296] синтез нанокристаллического селенида свинца проводили в атмосфере азота в герметичной камере, оснащенной перчатками, что значительно усложняло процесс синтеза пленок.  
20 К тому же синтезированные подобным образом образцы не обладали высоким уровнем фоточувствительности.

Авторами работы [Wang X., Qiu Q., Wang F., Luo Zh., Weng W. // Journal of Alloys and Compounds. 2010. V. 4 93. P. 358] предложена следующая технология синтеза  
25 нанокристаллического PbSe: в реакционной емкости автоклава непосредственно перед синтезом готовился водный раствор нитрата свинца, в который при постоянном перемешивании небольшими порциями добавляется рассчитанная навеска селеномочевины. После того, как вся навеска прекурсора растворилась, автоклав закрывают и доводят температуру до 120 и 150°C. Длительность синтеза составляла  
30 более 24 часов. Известно [Юрк В.М., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Бамбуров В.Г. // ЖПХ. 2019. Т.92. №.3. С. 128], что в отсутствие ингибирования водные растворы селеномочевины способны довольно быстро окисляться - в течение 10 минут. В связи с этим следует ожидать, что даже в случае использования автоклава с целью повышения скорости реакции селенизации соли свинца часть селеномочевины не успеет  
35 прореагировать и окислится растворенным в воде кислородом, что в результате приведет к загрязнению осаждаемых слоев элементарным селеном. Стоит отметить, что исследование полупроводниковых свойств полученных образцов в указанной работе не проводилось.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и  
40 достигаемому положительному результату является патент [RU 2617350, дата публикации 24.04.2017, МПК H01L 31/18, C30B 29/46, C01G 21/00, C01B 19/00, C03C 17/22], который был взят в качестве прототипа. В патенте осаждение тонких пленок PbSe осуществляли на ситалловые подложки из реакционной ванны, содержащей соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевину и аскорбиновую кислоту в качестве  
45 антиоксиданта для селеномочевины. Для обеспечения фоточувствительности полученные образцы термообработывали в воздушной атмосфере при 503-583 К. Достигнутый при этом уровень фотоответа термообработанных пленок составил 125-250 В/Вт при концентрации аскорбиновой кислоты, добавляемой в реакционную смесь в процессе осаждения, 0.001-0.01 моль/л.

Недостатком предложенного способа является относительно низкая фоточувствительность материала. Связано это с тем, что использование аскорбиновой кислоты в качестве ингибитора окисления водных растворов селеномочевины не обеспечивает достаточного внедрения в состав пленки функциональной добавки йода во время синтеза, которая обеспечивает оптимизацию носителей зарядов и катализирует процессы термоактивации слоев. В результате в процессе термосенсибилизации образуется ограниченное количество кислородсодержащих фаз, что способствует изменению оптического спектра пленок PbSe, однако недостаточно для повышения высокого уровня фоточувствительности.

Задачей настоящего изобретения являлось повышение фоточувствительности пленок селенида свинца.

Указанная задача решается тем, что заявляемый способ получения фоточувствительных пленок PbSe проводится путем гидрохимического осаждения из реакционных растворов, содержащих соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевину, с дополнительным введением в раствор хлорида олова SnCl<sub>2</sub> в количестве 0.0005-0.003 моль/л, и йодида аммония 0.01 моль/л с последующей термообработкой на воздухе при 653-673 К.

Техническим результатом изобретения является повышение фоточувствительности синтезируемых предлагаемым способом пленок селенида свинца, при котором в качестве антиоксиданта для селеномочевины используется хлорид олова (II), а сенсибилизирующей добавкой является йодид аммония.

Сущность настоящего изобретения состоит в том, что введение в раствор антиоксиданта SnCl<sub>2</sub> способствует изменению механизма формирования тонкопленочных слоев селенида свинца в процессе гидрохимического осаждения. В результате формируются наноструктурированные поликристаллические слои PbSe, средний размер частиц которых составляет менее 10 нм. Как показали результаты рентгеноструктурного и энергодисперсионного элементного анализа, осаждаемые образцы богаты йодом, содержание которого достигает 10 ат. %. В процессе термообработки внедренные в кристаллическую решетку фазы PbSe атомы йода являются дополнительными центрами перекристаллизации, способными активизировать происходящие при отжиге физико-химические процессы и образование кислородсодержащих соединений PbSeO<sub>3</sub>, 2PbO·PbSeO<sub>3</sub>, присутствие которых определяет высокую фотопроводимость. Развитая межзеренная поверхность, обусловленная формированием наноразмерных кристаллитов, способствует диффузии кислорода вглубь слоя и формированию оксидных фаз по всей его толщине. В результате, после всех процедур сенсибилизации в пленках повышается содержание кислорода. Кислород является важнейшей примесью в пленках PbSe, присутствие которого, по мнению многих исследователей, способствует возникновению фотопроводящих свойств. Поэтому увеличение его содержания до некоторого оптимального значения приводит к увеличению фотоответа пленок за счет оптимизации в них концентрации носителей заряда. Также следует отметить, что полученные с использованием хлорида олова (II) пленки обладают низкой величиной собственных шумов, которая не превышает 6 мкВ.

Таким образом, заявляемый способ получения пленок, характеризующийся использованием в качестве антиоксиданта водных растворов селеномочевины хлорида олова (II), позволяет:

1) повысить фоточувствительность пленок селенида свинца по сравнению с прототипом;

2) исключить из состава пленок примесные фазы, неблагоприятно влияющие на уровень фотоответа (коллоидный Se, сульфитную серу);

3) снизить уровень собственных шумов, в результате чего повышается предельная пороговая чувствительность пленок.

5 Были проведены исследования, доказывающие получение указанного технического результаты заявленным способом.

Для проведения фотоэлектрических измерений были изготовлены сенсорные элементы с размером чувствительной площадки 5×5 мм. На пленки методом электрохимического осаднения наносили омические никелевые контакты. Измерение фотоотклика проводили 10 на измерительном стенде К.54.410 в соответствии с ГОСТ 17782-79, источником ИК-излучения в которой является АЧТ с температурой 573 К. Эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительный элемент, составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>.

#### Пример 1

15 Подложку из диэлектрического материала (ситалл, фотостекло) предварительно очищают от загрязнений пастой на основе MgO, затем тщательно промывают дистиллированной водой и травят 5%-ным раствором плавиковой кислоты в течение 20 секунд. После тщательной промывки поверхность подложки обезжиривают в нагретой до 70°C хромовой смеси в течение 20 мин. Затем подложку вновь промывают 20 горячей дистиллированной водой и погружают в стакан с холодной водой.

20 В реакторе из молибденового стекла смешивают водные растворы соли свинца (II), этилендиамина, ацетата аммония и тщательно перемешивают. К этой же смеси добавляют фотосенсибилизирующую добавку йодид аммония в количестве 0.01 моль/л.

25 Раствор халькогенизатора, содержащий селеномочевину и антиоксидант SnCl<sub>2</sub>, готовили отдельно. Непосредственно перед синтезом приготавливают водный раствор хлорида олова (II) с концентрацией 0.0005 моль/л. Затем в водном растворе антиоксиданта растворяют необходимую навеску селеномочевины в количестве, обеспечивающем содержание ее в реакционной смеси 0.05 моль/л. Приготовленную 30 смесь селеномочевины и SnCl<sub>2</sub> приливают к основному раствору в молибденовый реактор и тщательно перемешивают. Далее в реакционную смесь погружают фторопластовый держатель с подложкой. Процесс осаждения ведут при 308 К в течение 120 минут. Полученную таким образом пленку селенида свинца термообработывают на воздухе при температуре 663 К. Величина вольт-ваттной чувствительности при этом 35 составила 279 В/Вт.

#### Пример 2

Подготовку подложки проводят аналогично способу, описанному в примере 1. Затем в реакторе готовится раствор, содержащий соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония и йодид аммония. Отдельно готовят необходимый объем водного раствора 40 SnCl<sub>2</sub> с концентрацией 0.001 моль/л. В данном растворе антиоксиданта растворяют навеску селеномочевины в соответствии с описанным в примере 1 способом. Свежеприготовленный раствор антиоксиданта приливают к смеси остальных реагентов в реакторе. В реакционный раствор погружается предварительно обезжиренная подложка. Процесс осаждения проводят в течение 90 мин при 308 К. Полученную таким 45 образом пленку селенида свинца термообработывают на воздухе при температуре 653 К. Величина вольт-ваттной чувствительности при этом составила 300 В/Вт.

#### Пример 3

Подготовку подложки проводят аналогично способу, описанному в примере 1. Затем

в реакторе готовится раствор, содержащий соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония и йодид аммония. Отдельно готовят необходимый объем водного раствора  $\text{SnCl}_2$  с концентрацией 0.003 моль/л. В данном растворе антиоксиданта растворяют навеску селеномочевины в соответствии с описанным в примере 1 способом.

5 Свежеприготовленный раствор антиоксиданта приливают к смеси остальных реагентов в реакторе. В реакционный раствор погружается предварительно обезжиренная подложка. Процесс осаждения проводят в течение 90 мин при 308 К. Полученную таким образом пленку селенида свинца термообработывают на воздухе при температуре 673 К. Величина вольт-ваттной чувствительности при этом составила 225 В/Вт.

10 В таблице 1 приведены величины вольт-ваттной чувствительности полученных заявленным способом пленок  $\text{PbSe}$  в зависимости от условий осаждения и термообработки на воздухе.

Таблица 1

Условия осаждения пленок	а (прототип)	б	в	г	д	е	ж
Аскорбиновая кислота, моль/л	0.006	-	-	-	-	-	-
$\text{SnCl}_2$ , моль/л	-	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.003	0.005
$\text{NH}_4\text{I}$ , моль/л	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Температура термообработки, К	513	653	653	663	653	673	653
Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	250	190	242	279	300	225	120

Из представленной таблицы видно, что использование хлорида олова (II) в качестве антиоксиданта способствует увеличению уровню фотоответа пленок  $\text{PbSe}$ , максимальное значение которого 300 В/Вт достигается при введении в реакционную смесь раствора  $\text{SnCl}_2$  с концентрацией 0.001 моль/л.

Низкотемпературные исследования полученных заявляемым способом пленок  $\text{PbSe}$  показывают, что неглубокое охлаждение фоточувствительного элемента на их основе до температуры  $-60^\circ\text{C}$  способствует повышению уровня фотоответа в 6 раз - до 1835 В/Вт. Следует отметить, что при охлаждении шумы фоточувствительного элемента увеличиваются незначительно, их величина не превышает 10 мкВ, в то время как уровень сигнала значительно возрастает.

Датчики оптического излучения, работающие при неглубоком охлаждении (до  $-60^\circ\text{C}$ ), находят широкое применение в различных областях техники, в особенности в приборах, работающих в средней и дальней области ИК-спектра (до 5 мкм и более). Спектральная характеристика пленок, полученных заявляемым способом, показывает смещение максимума фоточувствительности при температуре  $-60^\circ\text{C}$  в область среднего ИК-спектра, а ее максимум приходится на область длин 3-4 мкм. Таким образом, заявляемый способ получения фоточувствительных слоев  $\text{PbSe}$ , основанный на использовании хлорида олова (II) в качестве антиоксиданта для водных растворов селеномочевины, позволяет получить фоточувствительные материалы с высоким уровнем пороговых характеристик, что делает их перспективными материалами для указанных датчиков

ИК-излучения.

(57) Формула изобретения

5 Способ получения фоточувствительных химически осажденных пленок селенида свинца путем осаждения из водных растворов, содержащих соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевину, с последующей термообработкой пленок на воздухе, отличающийся тем, что в раствор дополнительно вводят хлорид олова (II) в количестве 0,0005-0,003 моль/л и йодид аммония 0,01 моль/л, а термообработку на воздухе проводят при 653–673 К.

10

15

20

25

30

35

40

45