

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 617 350** ⁽¹³⁾ **C1**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[H01L 31/18 \(2006.01\)](#)[C30B 29/46 \(2006.01\)](#)[C01G 21/00 \(2006.01\)](#)[C01B 19/00 \(2006.01\)](#)[C03C 17/22 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса:
29.10.2018)(21)(22) Заявка: [2015157402](#), 31.12.2015(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
31.12.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 31.12.2015

(45) Опубликовано: [24.04.2017](#) Бюл. № [12](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: МУХАМЕДЗЯНОВ Х.Н. и др., Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца, "Цветные металлы", 2009, N12, стр.57-60. SU 356318 A1, 23.10.1972. БАКАНОВ В.М. и др., Термосенсибилизация наноструктурированных пленок PbSe, "Chemica Techno Acta", июнь 2015, N2, стр.167-170. ZINAIDA I. SMIRNOVA et al, Incubation of PbSe Thin Films in Tin(II) Salt Aqueous Solution: Modification and Ion-Exchange Reactions, "Journal of Materials Science & Technology", August 2015, vol.31, no.8, p.p.790-797.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УрФУ, центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Маскаева Лариса Николаевна (RU),
Марков Вячеслав Филиппович (RU),
Смирнова Зинаида Игоревна (RU),
Белоусов Дмитрий Андреевич (RU),
Юрк Виктория Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения, а именно – к технологии получения тонких фоточувствительных пленок селенида свинца, широко используемых в изделиях оптоэлектроники в ИК-диапазоне 1-5 мкм, лазерной и сенсорной технике. Пленки селенида свинца осаждают на подложку из диэлектрических материалов из водных растворов, содержащих соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевину, при осаждении в раствор дополнительно вводят в качестве антиоксиданта для селеномочевины аскорбиновую

кислоту в количестве 0,001-0,01 моль/л, после чего проводят термообработку осажденных пленок на воздухе при 503-583 К. Технический результат изобретения: повышение фоточувствительности пленок селенида свинца к ИК-излучению, а также снижение температуры сенсibiliзирующей термообработки на 90-140 К. 1 табл.

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения, а именно - к технологии получения тонких фоточувствительных пленок селенида свинца, широко используемых в изделиях оптоэлектроники в инфракрасной области спектра, лазерной и сенсорной технике. Они востребованы в автоматике, медицине, пирометрии, тепловидении, для предупреждения чрезвычайных ситуаций.

Аппаратурно простым и относительно малозатратным методом синтеза фоточувствительных пленок селенида свинца является химическое осаждение из водных растворов [1, 2]. При этом для обеспечения фоточувствительных свойств пленок PbSe необходимо введение в реакционную смесь для их осаждения специальных сенсibiliзирующих добавок. В качестве таковых часто применяют йодсодержащие соли, KI и KI₃ [3-5], NH₄I [6]. При этом происходит включение в состав пленки йода, механизм фотосенсibiliзирующего действия которого вероятно связан с явлением самокомпенсации носителей заряда, обеспечивающим оптимизацию их концентрации в полупроводниковом материале за счет легирующего действия электрически активных ионов йода. Обязательным условием фотосенсibiliзации является также термообработка синтезированных пленок PbSe в кислородсодержащей атмосфере [3, 7].

При получении пленок PbSe методом гидрохимического осаждения в качестве источника селенид-ионов, как правило, применяют селеномочевину (селенокарбамид) [1, 4, 5, 8, 9, 10]. Однако водные растворы селеномочевины неустойчивы в присутствии кислорода воздуха, особенно на свету. Окисление кислородом воздуха растворенной селеномочевины сопровождается ее разложением с выделением высокодисперсного золь элементарного селена. Это приводит к значительным потерям реагента в ходе синтеза. Для решения проблемы устойчивости водных растворов селеномочевины на воздухе через них продувают нейтральные или инертные газы, чтобы удалить растворенный кислород [4, 5], либо в реакционную смесь вводят вещества ингибиторы окисления, среди которых наиболее часто используется сульфит натрия [1, 3, 8-10]. Однако наличие в растворе сульфита натрия приводит к образованию малорастворимого соединения свинца с сульфит-ионом PbSO₃. Это сопровождается загрязнением пленок селенида свинца серой и изменением их полупроводниковых свойств.

Настоящее изобретение имеет несколько аналогов [1, 3-6, 8-10].

В работе [3] указано, что в основе технологии химического осаждения пленок PbSe, разработанной для промышленного производства фотоприемников, лежит реакция между солью свинца и селеномочевинной в присутствии ацетата аммония, этилендиамина и йодида калий. В качестве антиоксиданта для селеномочевины в работе использовалось хлористое олово, которое является сильным восстановителем и способно предотвращать окисление халькогенизатора кислородом. Сенсibiliзация пленок к ИК-излучению в работе [3] проводилась прогревом в атмосфере воздуха. При этом фотоответ возникает при достижении температуры 593 К. После нагрева слоев до температуры 633 К фотоответ достигает максимума и затем снижается. Помимо этого указано, что слои PbSe помимо обычной термоактивации могут дополнительно обрабатываться в парах галогенов (брома или йода). Таким образом, для обеспечения требуемых функциональных свойств пленок после их синтеза проводились две дополнительные операции сенсibiliзации.

В патентах [4, 5] поликристаллические пленки PbSe синтезировали из реакционных смесей, в которых источником ионов свинца выступал ацетат свинца, а источником селенид-ионов - селеномочевина. При приготовлении раствора селеномочевины во избежание ее окисления перед растворением навески через воду, в которой готовился раствор, в течение некоторого времени продували углекислый газ [4, 5]. Дополнительно при получении пленок PbSe в указанных патентах в растворы вводили желатину, регулируемую скорость реакции осаждения, и соль трийодида калия. Полученные пленки на подложках термообрабатывали около 10 минут в атмосфере воздуха при температурах от 623 до 723 К для обеспечения фоточувствительности. Затем для повышения стабильности электрофизических характеристик (сопротивления) пленки обрабатывали в парах йода или брома, а в патенте [3] проводили и еще одну дополнительную обработку - путем погружения в водный раствор селеномочевины.

Таким образом, в патентах [4, 5] для предотвращения окисления селеномочевины через раствор продували инертные газы, что усложняло процесс синтеза пленок. При этом процедура обеспечения функциональных свойств пленок PbSe являлась многостадийной (термообработка, активация в парах галогенов, а в патенте [4] - еще и выдерживание в растворе селеномочевины), что можно отнести к недостаткам описанной технологии.

В работе [10] тонкие пленки селенида свинца осаждали на стеклянные пластинки при погружении их в реакционную смесь, состоящую из 0,1 М нитрата свинца, 1,0 М трехзамещенного цитрата натрия, 0,2 М гидразина и селеномочевины. Цитрат натрия использовали для связывания ионов свинца в прочный комплекс с целью предотвращения выпадения осадка $Pb(OH)_2$. Гидразин применяли в качестве мягко действующего основания для создания нужной щелочности среды. Ввиду неустойчивости селеномочевины, ее водные растворы готовились непосредственно перед каждым опытом растворением навески селеномочевины в дистиллированной воде с добавкой сульфита натрия (Na_2SO_3) в качестве антиоксиданта в молярном отношении к селеномочевине 1:10.

В статье [1] пленки PbSe получали на стекле при взаимодействии нитрата свинца с селеномочевинной в щелочном растворе в присутствии цитрата или тиосульфата натрия для образования прочных комплексов со свинцом, а также гидразина, аммиака или едкого кали для установления нужной величины pH раствора. Ингибирование разложения селеномочевины также достигалось добавкой сульфита натрия Na_2SO_3 (соотношение Na_2SO_3 и селеномочевины 1:10).

В публикации [9] тонкие пленки PbSe синтезировали на ситалловых подложках из реакционной ванны, включающей ацетат свинца, цитрат натрия, водный раствор аммиака, селеномочевину и сульфит натрия, введение которого, обеспечивало восстановительную среду, препятствующую окислению селеномочевины кислородом воздуха. При этом термообработка пленок не проводилась и их фотоэлектрические свойства не исследовались.

Изучению фотоэлектрических свойств пленок PbSe посвящена работа [6], в которой пленки синтезировали из реакционной ванны, содержащей ацетаты свинца и аммония, этилендиамин, селеномочевину и сульфит натрия. Помимо этого в ванну вводили добавку йодида аммония NH_4I и полученные слои PbSe термообработывали на воздухе при температуре 523-698 К. Свежеосажденные образцы пленок PbSe до термообработки не имели фотоотклика к видимому и инфракрасному излучению. После термообработки при температуре 648-673 К в течение ~5-45 мин пленки имели фотоотклик при значениях вольтовой чувствительности около 60-70 В/Вт.

Прототипом настоящего изобретения является работа [12], в которой тонкие пленки селенида свинца синтезировали на ситалловых подложках методом химического осаждения из водных растворов с использованием реакционной ванны, включающей соль свинца, этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевину, йодид аммония в качестве фотосенсибилизирующей добавки, а также сульфит натрия в качестве антиоксиданта для селеномочевины. Для обеспечения фоточувствительности полученные пленки на подложках термообработывали на воздухе при температурах от 593 до 723 К. Пленки содержали в своем составе примесь сульфидсодержащей фазы $PbSO_3$. Максимальная фоточувствительность слоев была достигнута в ходе термообработки при температуре 698 К и составила ~140 В/Вт (пример *a* в таблице). В статье указано, что облученность образца от АЧТ (абсолютно черного тела) 573 К была $9 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻². Кроме того, в прототипе отмечается, что при температурах термообработки ниже 593 К процесс фотоактивации значительно удлиняется и не обеспечивает фоточувствительность, достаточную для использования пленок в качестве чувствительных элементов фотодетекторов.

Задачей настоящего изобретения являлось повышение фоточувствительности пленок селенида свинца.

Указанная задача решается тем, что заявляемый способ получения фоточувствительных химически осажденных пленок селенида свинца проводится путем осаждения из водных растворов, содержащих соль свинца (II), этилендиамин, ацетат аммония, селеномочевину, с дополнительным введением в раствор аскорбиновой кислоты в количестве 0,001-0,01 моль/л, и последующей термообработкой на воздухе при 503-583 К.

Способ реализуется следующим образом. Осаждение пленок селенида свинца осуществляется на подложки из ситалла, стекла или других диэлектрических материалов из реакционного раствора, содержащего соль свинца (II), этилендиамин,

ацетат аммония, селеномочевину и аскорбиновую кислоту при ее содержании в реакторе 0.001-0.01 моль/л.

Процесс осаждения пленки PbSe ведут при температуре 303-368 К в течение 40-70 минут. Получаемые слои на подложках термообработывают в воздушной атмосфере при 503-583 К. Достигнутый при этом уровень фотоответа термообработанных пленок от источника излучения АЧТ 573 К составляет 170-250 В/Вт.

Техническим результатом изобретения является изменение механизма формирования пленок селенида свинца при введении в реакционную смесь аскорбиновой кислоты взамен добавляемым ранее добавке йодида аммония и антиоксиданта для селеномочевины сульфита натрия. Это связано с относительно высокой восстановительной способностью аскорбиновой кислоты (окислительно-восстановительный потенциал -0,326 В). По данным наших исследований с использованием рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было установлено, что в присутствии аскорбиновой кислоты происходит изменение параметров структуры пленок, морфологии их поверхности и элементного состава. При этом в составе пленок не было обнаружено малорастворимой примесной фазы сульфита свинца. Указанные изменения в конечном итоге определяют электрофизические и фотоэлектрические характеристики слоев PbSe после термообработки. Величина фотоотклика является результатом взаимосвязанного влияния структуры, состава пленок и условий их термообработки. При введении в реакционную смесь аскорбиновой кислоты, содержащей в своем формульном составе большое количество кислорода, осаждаемые пленки PbSe содержат в своем объеме до 60-64 ат. % связанного кислорода. Что способствует повышению фотоответа пленок даже в отсутствие в реакционной смеси йодсодержащей соли. При этом экспериментально было установлено одновременное снижение температуры нагрева пленок на операции термосенсибилизации на 90-140 градусов.

Считается общепризнанным, что эффект термосенсибилизации пленок сульфида и селенида свинца определяется включением в их состав в оптимальных концентрациях кислородосодержащих фаз в процессе термической обработки, таких как $PbSeO_3$, $2PbO \cdot PbSeO_3$, $4PbO \cdot PbSeO_3$ [13]. Не исключается при этом сенсибилизирующая роль кислородсодержащих фаз другого состава. Ранее отмечалось [11], что включение в пленку PbSe кислорода приводит к возникновению глубоких локализованных центров в запрещенной зоне полупроводника, являющихся ловушками для неосновных носителей заряда, что способствует усилению фотопроводящих свойств материала за счет оптимизации концентрации носителей. Кроме того, возможно образование поверхностных кислородных комплексов, которые также могут служить причиной фотосенсибилизации [13]. Включение в состав пленок PbSe примесных включений аскорбиновой кислоты при ее введении в реакционную смесь, а также продуктов ее разложения обеспечивает дополнительный вклад введенного кислорода в уровень фотопроводимости.

Таким образом, заявляемая добавка в раствор для проведения химического осаждения пленок селенида свинца аскорбиновой кислоты позволяет: 1) повысить по сравнению с прототипом фоточувствительность пленок селенида свинца при исключении из состава реакционной смеси йодсодержащей соли, которая является обязательной добавкой для обеспечения фоточувствительности пленок по прототипу; 2) исключить из состава пленок серосодержащую примесную фазу; 3) снизить температуру термосенсибилизации по сравнению с прототипом.

Были проведены исследования, доказывающие получение указанного технического результата заявленным способом.

Измерение фотоотклика пленок проводили после электрохимического нанесения на них никелевых контактов на измерительном стенде К.54.410 в соответствии с ГОСТ 17782-79. В качестве источника излучения использовали абсолютно черное тело с температурой 573 К, обеспечивающее облученность образца на уровне $3 \cdot 10^{-5}$ Вт·см⁻².

Пример 1. В стеклянном реакторе для синтеза пленок PbSe смешивают водные растворы соли свинца (II), этилендиамина, ацетата аммония.

К указанной смеси приливают водный раствор селеномочевины с аскорбиновой кислотой для предотвращения окисления халькогенизатора. Этот раствор готовят отдельно следующим образом. Вначале растворяют навеску аскорбиновой кислоты в количестве, необходимом для обеспечения ее концентрации в реакционной смеси 0.006 моль/л; затем к аскорбиновой кислоте добавляют навеску селеномочевины в количестве, обеспечивающем ее содержание в реакционной смеси 0.03-0.15 моль/л. Приготовленную смесь селеномочевины с аскорбиновой кислотой приливают к раствору остальных реагентов. Далее в реакционную смесь для гидрохимического осаждения пленки PbSe во фторопластовом держателе погружается подготовленная

обезжиренная подложка из ситалла или фотостекла. Процесс осаждения пленки ведут в течение 40 мин при температуре 363 К. Полученную пленку термообработывают на воздухе при 513 К. Вольт-ваттная чувствительность пленки составила 250 В/Вт.

Пример 2. Подложку обезжиривают аналогично тому, как описано в примере 1, и помещают в реакционную смесь для гидрохимического осаждения PbSe, приготовляемую путем сливания водных растворов соли свинца (II), этилендиамина, ацетата аммония. Затем к указанной смеси приливают раствор селеномочевины с аскорбиновой кислотой, приготовляемый аналогично тому, как описано в примере 1, для обеспечения аскорбиновой кислоты в смеси 0.001 моль/л. Приготовленную смесь селеномочевины с аскорбиновой кислотой приливают к раствору остальных реагентов в реакторе. В реакционную смесь погружается обезжиренная подложка. Процесс осаждения пленки ведут в течение 60 мин при температуре 303 К. После термообработки пленки на воздухе при температуре 548 К фоточувствительность составляет 150 В/Вт.

Пример 3. Подложку обезжиривают аналогично тому, как описано в примере 1, и помещают в реакционную смесь для гидрохимического осаждения PbSe, приготовляемую путем сливания водных растворов соли свинца (II), этилендиамина, ацетата аммония. Затем к указанной смеси приливают раствор селеномочевины с аскорбиновой кислотой, приготовляемый аналогично тому, как описано в примере 1, для обеспечения аскорбиновой кислоты в смеси 0.009 моль/л. Приготовленную смесь селеномочевины с аскорбиновой кислотой приливают к раствору остальных реагентов в реакторе. В реакционную смесь погружается обезжиренная подложка. Процесс осаждения пленки ведут в течение 50 мин при температуре 353 К. После термообработки пленки на воздухе при температуре 513 К вольт-ваттная чувствительность составляет 180 В/Вт.

В таблице приведены величины вольт-ваттной чувствительности полученных пленок PbSe в зависимости от условий гидрохимического синтеза и термообработки на воздухе.

Таблица
Вольт-ваттная чувствительность пленок селенида свинца в зависимости от условий гидрохимического синтеза и условий термообработки на воздухе

Условия осаждения пленок	<i>a</i> (прототип)	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	<i>е</i>	<i>ж</i>	<i>з</i>
Аскорбиновая кислота, моль/л	нет	0,0005	0,001	0,003	0,006	0,008	0,01	0,012
Сульфит натрия	да	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
Температура обработки, К	698	583	563	543	513	523	503	548
Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	140	122	150	206	250	227	148	125

Из представленной таблицы видно, что исключение из состава реакционной смеси сульфита натрия с одновременным включением в ее состав аскорбиновой кислоты при прочих одинаковых условиях приводит после термообработки к получению пленок PbSe с вольт-ваттной чувствительностью выше, чем по прототипу. При этом температура термообработки, необходимая для обеспечения фоточувствительности, пленок по сравнению с прототипом понижается на 90-140 градусов (с 593-723 до 503-583 К). Максимальная вольт-ваттная чувствительность 250 В/Вт достигается при синтезе пленок из реакционного раствора, содержащего 0,006 моль/л аскорбиновой кислоты и при температуре обработки 513 К (пример *д*). Указанная величина фотоответа в 1.8 раза выше наиболее чувствительных пленок, полученных в условиях прототипа при значительном снижении температуры обработки. При этом спектральная характеристика фоточувствительности полученных слоев селенида свинца сопоставима с пленками прототипа. Это иллюстрирует тот факт, что аскорбиновая кислота выполняет двойную функцию - антиоксиданта для селеномочевины (аналогично сульфиту натрия), а также фотосенсибилизирующей добавки для селенида свинца за счет изменения элементного состава, структуры и морфологии пленок.

Изменение температуры термообработки коррелирует с содержанием аскорбиновой кислоты в растворе и не является самостоятельным фактором, определяющим

величину фотоотклика пленок (примеры б, в, з, д).

Необходимо отметить, что при синтезе пленок PbSe в присутствии аскорбиновой кислоты существует верхняя пороговая температура их обработки около 583 К, которая приводит к фотосенсибилизации слоев с относительно высоким уровнем фотоответа при сохранении исходной толщины и целостности слоя.

Источники информации

1. Китаев Г.А., Лундин А.Б., Мокрушин С.Г. Химический способ осаждения тонких пленок селенида свинца // Изв. ВУЗов СССР. Химия и химическая технология. 1966. №4. С. 574-576.
2. Fekadu Gashaw Hone, Francis Kofi Ampong, Tizazu Abza, Isaac Nkrumah, Mark Paal, Robert Kwame Nkum, Francis Boakye. The effect of deposition time on the structural, morphological and optical band gap of lead selenide thin films synthesized by chemical bath deposition method // Materials Letters. 2015. V. 155. P. 58-61.
3. 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. С. 66-112.
4. McLean B.N. US Patent No. 2997409. Method of production of lead selenide photodetector cells. 1961. Aug. 22, 1961.
5. Jonson T.H. US Patent No. 3178312. Solutions and methods for depositing lead selenide. 1965. Apr. 13, 1965.
6. Баканов В.М., Смирнова З.И., Мухамедзянов Х.Н., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Термосенсибилизация химически осажденных пленок селенида свинца // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. №4. С. 401-408.
7. Biró L.P., Darabont A.I., Fitori P. The influence of thermal annealing on the physical properties of chemically deposited PbSe films // Europhys. Lett. 1987. V. 4. No. 6. P. 691-696.
8. Марков В.Ф., Миронов М.П., Маскаева Л.Н., Брежнев С.В. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 2. Кинетико-термодинамическое определение условий образования селенида свинца в этилендиамин-ацетатной системе // Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 17. №6. С. 22-32.
9. Марков В.Ф., Замараева Н.В., Зарубин И.В., Баканов В.М., Маскаева Л.Н. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 9. Кинетика гидрохимического осаждения селенида свинца из цитратно-аммиачной системы // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 26. №12. С. 37-44.
10. Лундин А.Б., Китаев Г.А. К вопросу о механизме осаждения тонких пленок селенида свинца // Неорганические материалы. 1965. Т. 1. №12. С. 2102-2106.
11. Briones F., Golmayo D., Ortiz C. The role of oxygen in the sensitization of photoconductive PbSe films // Thin Solid Films. 1981. V. 78. No. 4. P. 385-395.
12. 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.
13. Раренко И.М. и др. Физические свойства осажденных в активируемых условиях слоев $A^{IV}B^{VI}$. В сб. Надежность микроэлектронных схем и элементов. Киев: Наукова думка. 1982. С. 101-119.

Формула изобретения

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 аскорбиновую кислоту в количестве 0,001-0,01 моль/л, а термообработку на воздухе проводят при 503-583 К.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **01.01.2018**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **19.10.2018**

