

文章编号: 1672-8785(2016)01-0014-04

红外敏感硫化铅薄膜的化学机理探讨

魏小梅 李茂义 杨 剑 孟 锦 邹红军 张 苗 陈 松 刘 博

(陕西华星电子集团有限公司即国营 795 厂, 陕西咸阳 712099)

摘 要: 硫化铅 (PbS) 薄膜光电性能的好坏决定了探测器的性能水平。PbS 薄膜是制作 PbS 红外探测器的核心和基础, 也是一直以来 PbS 探测器改进和提高的研究方向。分析了高温法、柯达法和联氨法共 3 种化学工艺形成硫化铅膜的反应机理。结果表明, 光敏薄膜都涉及到 PbSO_4 的形成。X-RD 衍射测试结果证明硫化铅多晶薄膜中存在 PbSO_4 , 因此提出含有低浓度 PbSO_4 的 PbS 固溶体的形成是光敏薄膜具有光敏特性的原因之一。

关键词: 硫化铅; 红外探测器; 化学机理; PbSO_4 ; X-RD

中图分类号: TN2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2016.01.003

Discussion of Chemical Mechanism for Infrared Sensitive PbS Film

WEI Xiao-mei, LI Mao-yi, YANG Jian, MENG Jin, ZOU Hong-jun, ZHANG Miao, CHEN Song, LIU Bo
(Shaanxi Huaxing Electric Group Ltd. Company, namely State-run 795 Factory, Xianyang 712099, China)

Abstract: The photosensitive properties of PbS films can determine the performance of PbS detectors. The PbS films are the core and foundation of PbS infrared detectors and are also the research direction for the modification and improvement of PbS infrared detectors all the time. The reaction mechanisms of three processes including high temperature method, Kodak method and hydrazine method in the formation of PbS films are analyzed. The results show that the photosensitive films are all related to the formation of PbSO_4 . The X-ray diffraction test result shows that there are PbSO_4 in PbS poly-films. So, it suggests that the formation of the PbS solid solution containing low concentration PbSO_4 is one of the reasons for PbS films to have photosensitive properties.

Key words: PbS; infrared detector; chemical mechanism; PbSO_4 ; X-RD

0 引言

红外探测技术于上世纪六十年代引入到我国。PbS 红外探测器的成功研制开拓了我国军事应用的新领域即红外制导、红外引信等, 并逐步被用于高温物体的非接触测温, 光电开关, 水

份测定, 火焰探测, CO_2 、 CH_4 等气体分析, 红外天文观察以及光学膜厚控制等工农业生产、科研、运输及医疗领域。PbS 薄膜的化学沉淀从国内的早期研制算起至今已有五十年历史, 它是 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 近红外区 PbS 探测器制造的核心基

收稿日期: 2015-11-05

作者简介: 魏小梅 (1975-), 女, 陕西蓝田人, 工程师, 主要从事红外探测器研发生产技术工作。

E-mail: swim10@163.com

础。随着国内红外技术的研究发展,更多的红外材料被引入到探测器的制作中。但在 1~3 μm 近红外波段,PbS 红外探测器以其探测率高、放大电路简单、阻值适中、可在室温下工作的良好性价比,在 1~3 μm 波段具有不可替代性,至今在军事和民用方面仍具有广泛的用途。对于 PbS 敏感薄膜制作的化学机理,迄今为止国内仍有不同的解释。本文结合国内外对 PbS 薄膜制备的基础研究及不同工艺方法进行探讨,以期对其工艺技术的不断完善提供参考。

1 早期 G.M.Wolten 的研究结论^[1]

硫化铅薄膜制备的早期研究者 Vinchakov 在大量测试分析的基础上提出: PbSO_4 或 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 是硫化铅光敏薄膜的敏感中心。薄膜中的 PbSO_4 量通常很少,不足以被检测到。Roth 发现了在硫化铅光敏膜中有 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 存在。

可以设想,如果 SO_4^{2-} 是敏感原因,它就必须作为 PbS 晶体结构的一部分存在,不能以孤立相存在,其浓度可能与载流子浓度相同,为 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。 S^{2-} 的离子半径是 1.84 $\text{\AA}$, 它的四面体共价半径是 1.04 $\text{\AA}$ 。Dalven 认为 PbS 具有 50% 的离子性,那么 S^{2-} 的有效半径为 1.44 $\text{\AA}$ 。 SO_4^{2-} 的离子半径与 S^{2-} 的有效半径非常接近,

是 1.49 $\text{\AA}$ 。这说明 SO_4^{2-} 可能代替 S^{2-} 作为 PbS 结构的一部分而存在。

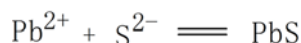
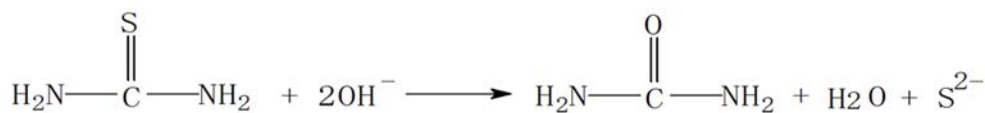
所以我们在国内进行硫化铅薄膜制备研究时,希望在沉淀过程中能形成一种含有低浓度 PbSO_4 的 PbS 固溶体。但这并不意味着 SO_4^{2-} 离子本身是敏感的中心,硫酸盐一旦形成,可能就已经发生了人们仍不清楚的进一步过程。

2 化学沉淀硫化铅薄膜光敏性的化学机理

2.1 高温法工艺

高温法的工艺是在硫脲和醋酸铅溶液中加入基板,然后逐渐加入 NaOH 溶液,形成 PbS 薄膜。沉淀形成的硫化铅膜没有光敏性,要在 550~600 $^{\circ}\text{C}$ 大气中接受高温敏化处理之后才具有光敏性。

其化学机理是,刚开始加入几滴 NaOH 时,溶液中产生白色的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,硫脲在 OH^- 的作用下产生 S^{2-} , S^{2-} 使白色 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀立即转为溶度积很小的 PbS 黑色沉淀,溶液整体呈茶色。其化学反应为

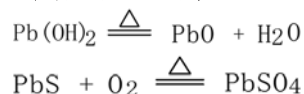


随着 NaOH 的加入,会产生大量的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沉淀,同时不断有 PbS 黑色沉淀生成;当 NaOH 过量时,大部分 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 将转为铅的络离子,使得 PbS 有一个较为缓慢的成膜过程。溶液颜色的变化过程为白色-灰色-黑色。沉淀形成的膜是含有少量 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的 PbS 膜,没有光敏性。



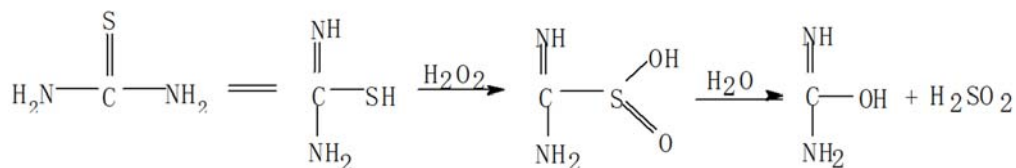
在 550~600 $^{\circ}\text{C}$ 大气中的高温敏化处理过程中, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 脱水形成 PbO, 少量的 PbS 被氧

化为 PbSO_4 。其化学反应为



经高温敏化处理后, PbS 膜中生成少量的 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, 薄膜具有了光敏性^[2]。

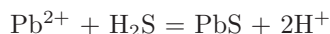
为了提高 PbS 膜的光电性能,在硫脲和醋酸铅溶液中加入极少量的双氧水 H_2O_2 , 由此沉淀得到的硫化铅薄膜经过干燥后就具有一定的光敏性。 H_2O_2 使极少量的硫脲氧化,产生次亚硫酸盐。次亚硫酸盐是强还原剂,可以被 Pb^{2+} 或 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 氧化,生成 PbSO_4 。其化学反应为



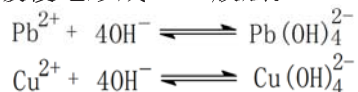
2.2 柯达法工艺

基板先在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 H_2S 和聚乙烯醇溶液中预结籽晶, 再在 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、少量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的 NaOH 溶液中加入含有 Na_2SO_3 的硫脲溶液, 进行沉淀以形成 PbS 薄膜。 PbS 薄膜经干燥后就有光敏性^[2]。

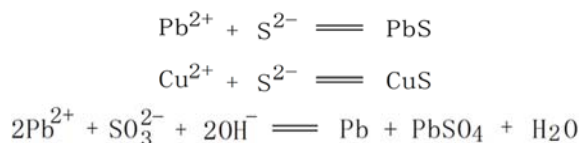
柯达法工艺的化学机理是, 预结籽晶过程在基板上形成一层硫化铅籽晶。



硝酸铅和硝酸铜的强碱溶液混合形成铅离子和铜离子稳定的络合物, 使得随后的沉淀反应能比较缓慢地形成 PbS 膜层。



加入含有 Na_2SO_3 的硫脲溶液后, 沉淀反应开始发生, 硫脲在 OH^- 的作用下产生 S^{2-} , S^{2-} 与溶液中的 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 形成 PbS 和少量的 CuS 沉淀, 同时 Pb^{2+} 使亚硫酸根氧化, 形成 PbSO_4 。其化学反应为



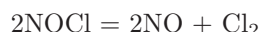
沉淀形成的膜是含有 PbSO_4 及微量杂质硫化铜的硫化铅膜, 具有光敏性。

在有些实验中, 采用焦亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、氨基-亚氨甲烷-亚磺酸和雕白粉(甲醛化次亚硫酸钠 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{SO}_2\text{Na}$) 等代替无水亚硫酸钠, 同样可以得到沉淀之后就具有光敏性的 PbS 薄膜^[3]。因为这些盐在溶液中会发生水解, 形成亚硫酸根离子或次亚硫酸。亚硫酸根或次亚硫酸再被 Pb^{2+} 氧化后形成 PbSO_4 。

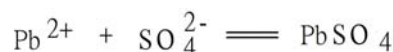


作为柯达法的改良方法, 在硝酸铅的强碱溶液中加入反王水, 可以提高硫化铅膜的光敏性^[2]。当反王水加入到碱性溶液中时, 会产生具有氧化性的 NaClO 。 NaClO 可以使亚硫酸根氧化, 生成 PbSO_4 , 同时它也可能如 H_2O_2 一样使硫脲氧化而产生次亚硫酸。这些反应都会使薄膜中的 PbSO_4 含量增加。

反王水的反应为



起氧化作用的反应为



2.3 联氨法工艺

在联氨、硫脲和醋酸铅溶液中插入基板, 按照一定的升温速度从室温升到 90°C , 形成 PbS 膜。沉淀形成的 PbS 膜经干燥后就具有光敏性^[4]。

联氨法工艺的化学机理是, 反应液中 Pb^{2+} 与 NH_2NH_2 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 形成多种复杂而稳定的络合物^[4](这使得整个沉淀反应过程能够缓慢进行, 以满足成膜的需要), 因此, 当联氨、硫脲和醋酸铅溶液混合后, 并未产生白色的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀。同时, 少量硫脲在 OH^- 的作用下产生 S^{2-} 。 S^{2-} 与溶液中的少量 Pb^{2+} 形成溶度极小的 PbS 。

低温阶段在基片上生成的一层很薄的 PbS 起到了预结籽晶的作用。在这个过程中, 溶液的变色过程比较缓慢, 整个溶液呈胶状, 这样有利于形成一个良好的籽晶层。

在温度升到 60°C 以后的高温阶段, 各种络合物逐渐分解, 释放出硫脲, 在碱性溶液中产生

大量的 S^{2-} , PbS 膜便很快增厚。在实际的升温过程中, 在 70~80 °C 附近常会出现反应点(在此点升温困难)。在用自动沉淀升温设备控制的沉淀过程中, 往往可发现沉淀溶液的实时温度会瞬间急剧下降。这应该是络合物分解时大量吸热造成的。

同时, 在高温阶段, 少量的硫脲可能被溶液中溶入的氧或 CH_3COO^- 氧化, 形成次亚硫酸(H_2SO_2)。检测反应溶液时可发现乙醛的存在^[5], 说明 CH_3COO^- 被还原。 H_2SO_2 被 Pb^{2+} 氧化, 形成 $PbSO_4$ 。

实践证明, 联氨、硫脲和醋酸铅的反应混合溶液在室温下放置比较长的时间后, 同样可以形成比较厚的 PbS 膜。但是, 这样形成的膜只有很低的光敏性。这说明在高温阶段生成了使 PbS 具有光敏性必须具备的化学物质。

3 试验测试

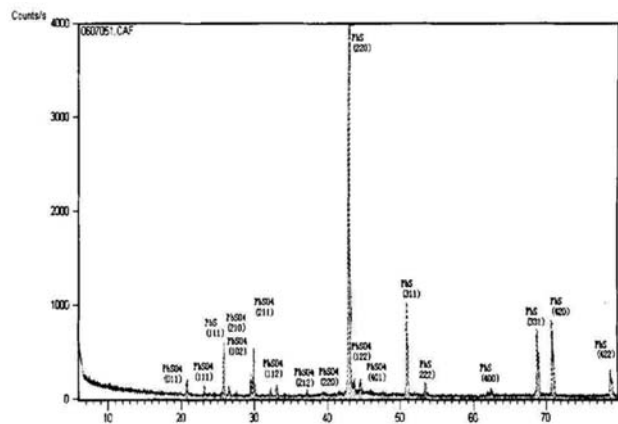


图 1 PbS 多晶薄膜的 X-RD 衍射图

对化学沉淀法制备的 PbS 多晶薄膜进行了 X 射线衍射测试分析, 其 XRD 图谱中确有 $PbSO_4$ 特征谱^[5]。

4 结论

通过对 3 种工艺方法中 PbS 膜形成过程的化学反应进行分析, 可以看出, 所有具有光敏性的膜都涉及到 $PbSO_4$ 的形成, 说明含有 $PbSO_4$

的 PbS 固溶体的形成是硫化铅膜具有光敏性的根本原因之一。

通过缓慢的化学反应过程形成 PbS 膜层, 不仅有利于形成含有 $PbSO_4$ 的 PbS 固溶体, 而且能够改善 PbS 多晶的表面晶粒状态, 因为 PbS 多晶的表面状态对其光电性能也有显著的影响。缓慢的化学反应过程通常需要用中间体络合物控制反应的速度。

由于 $PbSO_4$ 中显负电性的氧原子与 H_2O 分子中显正电性的氢原子之间容易吸附^[6] 以及多晶薄膜晶间空隙的存在, PbS 光敏薄膜对空气中的水汽十分敏感, 这也是 PbS 膜性能不稳定的重要原因。通常情况下, 高温法形成的 PbS 薄膜由于仅在薄膜表层含有少量 $PbSO_4$, 其光电性能低而且热稳定性好。柯达法制备的 PbS 薄膜中的 $PbSO_4$ 含量高, 且未经高温处理, 所以薄膜的光电性能高而且热稳定性较差, 但这并不意味着 $PbSO_4$ 的浓度愈高光电性能就愈高, 而是应该将其控制在一定的低浓度范围内。

参考文献

- [1] Wolten G M. A Note on the Chemistry of Lead Sulfide Sensitization for Infrared Detection [J]. *Electrochem Soc.:Solid-state science and technology*, 1975,122(8):1149.
- [2] 薛三旺. 中温法制备 PbS 红外光导薄膜的机理研究 [C].2001 年第十五届全国红外技术交流会论文.
- [3] 化学沉淀硫化铅膜的工艺性能研究 (译文) [J].*激光与红外*, 1972(8):48-50.
- [4] 李景贤. 联氨法化学沉淀制备 PbS 光敏薄膜反应机理的探讨 [J].*激光与红外*,1979(6): 23-28.
- [5] 司俊杰, 万海林, 陈湘伟, 等, 大面积 PbS 光导薄膜制备工艺优化 [J].*红外技术*, 2007,29(3): 143-146.
- [6] 伊敬执, 申泮文. *基础无机化学(下册)* [M]. 北京: 人民教育出版社, 1980 :443.
- [7] 袁野. 制备 PbS 光敏薄膜反应机理的探讨 [J].*激光与红外*, 1980(9):7-10.
- [8] 李国伟, 陈金菊, 邓宏, 等, 硫化铅红外探测器的制备及其光电特性研究 [C]. 四川省电子学会传感技术专委会第 11 届学术年会议论文, 2009.