

Л. Н. МАСКАЕВА, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина (Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19); профессор кафедры химии и процессов горения Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: mln@ural.ru)

В. Ф. МАРКОВ, д-р хим. наук, профессор, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина (Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19); профессор кафедры химии и процессов горения Уральского института ГПС МЧС России (Россия, 620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: v.f.markov@urfu.ru)

М. Ю. ПОРХАЧЕВ, канд. пед. наук, доцент, заместитель начальника по научной работе, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620022, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: ekamike@mail.ru)

О. А. МОКРОУСОВА, д-р пед. наук, доцент, начальник кафедры пожарной безопасности в строительстве, Уральский институт ГПС МЧС России (Россия, 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22; e-mail: olgamokrousova@mail.ru)

УДК 621.315.592

ТЕРМИЧЕСКАЯ И РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИК-ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cd_xPb_{1-x}S$

Изучены термическая и радиационная устойчивость ИК-детекторов на основе фоточувствительных пленок твердых растворов в системе PbS—CdS, полученных химическим осаждением на стекловую подложку. Установлено, что синтез материалов на основе соединений PbS и CdS в форме твердых растворов замещения позволяет варьировать спектральную характеристику в широкой области спектра за счет изменения состава и получать достаточно богатые по замещающему компоненту составы. Из спектральных характеристик пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ видно, что при увеличении содержания CdS в твердом растворе до 17 мол. % "красная" граница фотоответа сдвигается в коротковолновую область менее чем на 1,6 мкм, а максимум фоточувствительности — с 2,5 до 1,2 мкм. Приведены фотоэлектрические параметры разработанных фотодетекторов на основе пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава с размером чувствительного элемента 0,48×0,48 мм. Показана стабильность их электрофизических характеристик во времени, устойчивость к сильным засветкам, нагреванию (верхняя температурная граница использования пленок 405–410 К) и ионизирующему излучению.

Ключевые слова: термическая устойчивость; радиационная устойчивость; тонкие пленки; твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$; ИК-детекторы; фоточувствительность.

DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.67-73

Потенциальные возможности возникновения аварий и катастроф на объектах нефте- и газодобывающей отрасли, химических предприятиях и в крупных трубопроводных системах обуславливают высокую вероятность возникновения на них пожаров. Залогом успешной борьбы с огнем является своевременное обнаружение источника возгорания на защищаемой территории. Использование оптических систем раннего обнаружения пожара в совокупности с современными установками пожаротушения не только может свести к минимуму прямой ущерб от него, но и существенно снизить косвенные затраты, связанные с прерыванием технологических процессов на пожароопасных производствах. Применя-

емые при этом на практике для пожарного контроля извещатели пламени работают в сложных производственных условиях и зачастую подвергаются воздействию высоких температур. Они обеспечивают, как правило, защиту зон со значительным теплообменом и открытых производственных площадок, где невозможно применение тепловых и дымовых пожарных датчиков [1]. Подробная классификация типов извещателей пламени и требования к ним представлены в ГОСТ Р 53325–2012 [2].

Используемые в атомной отрасли и на других радиационно опасных объектах фотодетекторы и пожарные извещатели могут испытывать высокие радиационные нагрузки, как постоянные, так и

© Мaskaева Л. Н., Mарков В. Ф., Порхачев М. Ю., Mокроусова О. А., 2015

спонтанно возникающие. Все это самым негативным образом может отражаться на функциональных свойствах детекторов. В связи с этим вопросы термической и радиационной устойчивости разрабатываемых и используемых на практике фоточувствительных материалов и извещателей на их основе представляются чрезвычайно актуальными.

Энергия в спектре у различных горючих веществ распределяется неравномерно: более 80 % ее приходится на самую большую часть спектра излучения — инфракрасную. При этом длины волн λ , излучаемых источником, зависят от его температуры T : чем она выше, тем короче длина волны и выше интенсивность излучения. Известно, что ИК-излучение хорошо проникает сквозь дым, пыль, гарь, копоть, загрязнения чувствительного элемента. В связи с этим датчики на основе ИК-чувствительных материалов незаменимы в производственных цехах, ремонтных депо, на особо ответственных объектах, в зонах В-І, В-ІІ.

Своим прогрессом инфракрасная техника обязана, в первую очередь, узкозонным полупроводникам. Важнейшее место в их ряду занимает сульфид свинца PbS, тонкопленочная технология получения которого хорошо отработана. Он является одним из наиболее чувствительных материалов, используемых в фотодетекторах ближнего ИК-диапазона спектра в области 0,7–3,0 мкм. Широкое применение в производстве фотоприемников, лазеров, светодиодов, люминесцентных и лазерных экранов и других средств индикации находит сульфид кадмия CdS, работающий в видимой области спектра (0,38–0,65 мкм). Синтез материалов на основе соединений PbS и CdS в форме твердых растворов замещения позволяет варьировать спектральную характеристику в более широкой области спектра за счет изменения состава и тем самым оптимизировать характеристики создаваемых на их основе фотодетекторов.

На основе PbS образуются ограниченные твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ с кубической структурой $B1$, так как сульфиды кадмия и свинца имеют различные типы кубических структур — $B3$ и $B1$ соответственно. Согласно [3] фазовая диаграмма псевдобинарной системы PbS–CdS является эвтектической с точкой эвтектики при 1323 К и содержании CdS 38 мол. %. С понижением температуры область гомогенности заметно сужается: если при 873 К растворимость CdS в сульфиде свинца составляет около 4,5 мол. %, то при 523 К она не превышает $9 \cdot 10^{-3}$ мол. % [4]. Следовательно, можно полагать, что при температурах ниже 373 К растворимость CdS в галените PbS будет пренебрежимо малой.

Однако использование коллоидно-химического метода синтеза твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ позволяет получать достаточно богатые по замещающему компоненту составы. Так, в работах [5–8] показано, что при температуре 353 К из водных растворов были получены пленки $Cd_xPb_{1-x}S$, содержащие до 16 мол. % CdS. В исследованиях, описанных в [9, 10], приведены результаты синтеза пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ с содержанием CdS около 21 мол. %. Из фазовой диаграммы системы PbS–CdS [3] следует, что химически осажденные твердые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$ являются по своей природе пересыщенными, а значит, метастабильными. В то же время по своим свойствам они отличаются чрезвычайно высоким уровнем фотоответа в видимой области и ближнем ИК-диапазоне спектра, а также относительно малой постоянной времени, что позволяет использовать полученные соединения для создания высокочувствительных быстродействующих фотодетекторов и извещателей пламени.

На рис. 1 представлены спектральные характеристики пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ с различным содержанием в них сульфида кадмия. Как следует из рис. 1, при повышении содержания CdS в твердом растворе до 17 мол. % “красная” граница фотоответа сдвигается в коротковолновую область менее чем на 1,6 мкм, а максимум фоточувствительности — с 2,5 до 1,2 мкм. Особый интерес может представлять твердый раствор $Cd_{0,06}Pb_{0,94}S$, имеющий спектральную характеристику, практически аналогичную с германием, однако обладающий более высоким темновым сопротивлением, что в ряде случаев более предпочтительно.

Типичные фотоэлектрические параметры (темновое сопротивление R_T , вольт-ваттная чувстви-

S_u , отн. ед.

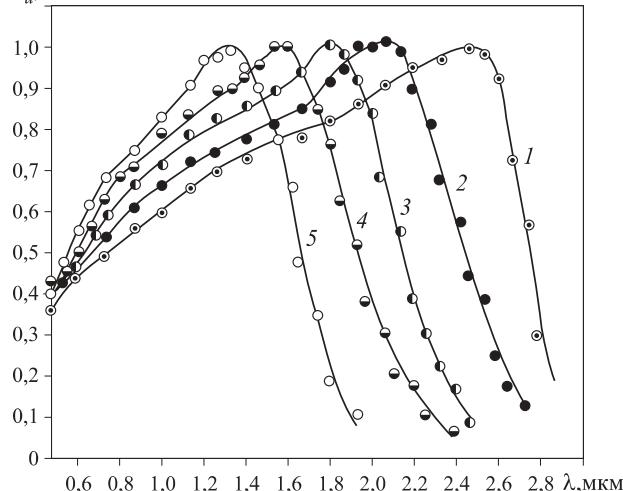


Рис. 1. Относительные спектральные характеристики фотодетекторов на основе пленок PbS (1) и твердых растворов $Cd_{0,031}Pb_{0,969}S$ (2), $Cd_{0,062}Pb_{0,938}S$ (3), $Cd_{0,087}Pb_{0,913}S$ (4), $Cd_{0,124}Pb_{0,876}S$ (5)

Фотоэлектрические характеристики фоторезисторов на основе пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Мольная доля CdS x	R_T , МОМ	S_V , В/Вт	λ_{\max} , мкм	$D^* \cdot 10^{-11}$, см/(Вт · Гц $^{1/2}$)	τ , мкс
0,031	2–10	4000	$1,8 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	30–90
0,062	3–15	5500	$1,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	40–100
0,094	5–20	7000	$1,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	60–120

тельность S_V , обнаружительная способность D^* , постоянная времени τ) разработанных нами фотодетекторов на основе пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ различного состава с размерами чувствительного элемента $0,48 \times 0,48$ мм приведены в таблице.

Кратность изменения сопротивления при световой засветке в зависимости от состава пленки находится в интервале 10–100. По своим частотным характеристикам разработанные фоторезисторы наиболее эффективны при 298 К для частот модуляции излучения 0,25–6,0 кГц.

При снижении температуры чувствительного слоя до 253 К постоянная времени приборов увеличивается не более чем в 2 раза при повышении вольт-ваттной чувствительности в 6–8 раз. Исследование шумовых характеристик фоторезисторов показало, что область избыточного шума ($1/f$) ограничена полосой 0–0,25 кГц, а генерационно-рекомбинационного — 0,5–4,0 кГц. Для фоторезисторов на основе твердого раствора $\text{Cd}_{0,062}\text{Pb}_{0,938}\text{S}$ (размером $0,48 \times 0,48$ мм 2) максимальное значение обнаружительной способности при 300 К (λ_{\max} , 1000 Гц, источник типа "A") составило $2,5 \cdot 10^{11}$ см/(Вт · Гц $^{1/2}$).

Важным с точки зрения долгосрочного использования приборов на основе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ является стабильность их электрофизических характеристик во времени, устойчивость к сильным засветкам, нагреванию и ионизирующему излучению. Особое внимание этому вопросу уделяется в связи с указанной выше метастабильной природой этих соединений. Увеличение температуры выше некоторого предела может вызвать структурные и фазовые превращения в материале чувствительного слоя и, следовательно, изменение основных функциональных характеристик детектора. К аналогичным изменениям может привести и воздействие повышенных доз радиации.

Объектами исследования в настоящей работе являлись фотодетекторы и фоточувствительные пленки $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (где $x = 0,03 \div 0,18$) толщиной 1,0–1,2 мкм, которые получали химическим осаждением на кристалловые подложки из цитратно-аммиачной реакционной смеси при 353 К.

Термическую устойчивость фоторезисторов на основе пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ изучали путем изотермического нагрева последних.

Пленки, содержащие 3,2; 4,4; 5,6 и 8,6 мол. % CdS, запаивали в кварцевые ампулы с осущенным аргоном и отжигали в течение 10–12 ч при температуре 623–873 К. Последующие рентгеновские исследования показали, что после отжига всех изученных образцов на рентгенограммах сохраняется набор дифракционных отражений, соответствующих структуре сульфида свинца $B1$, т. е. каких-либо дополнительных отражений не появляется. Однако наблюдается смещение дифракционных отражений в область меньших углов (что означает рост периода решетки твердого раствора) и увеличение интенсивности фона. Смещение рефлексов дифракционного отражения в результате отжига интерпретировано нами как распад пересыщенного твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ на равновесный твердый раствор, соответствующий температуре отжига, и рентгеноаморфный CdS, о чем свидетельствует повышение уровня фона. Отжиг пленок твердого раствора при $T < 600$ К недостаточен для достижения его равновесного состава, однако при длительном отжиге при более высокой температуре состав отожженного твердого раствора почти полностью соответствует равновесной фазовой диаграмме системы PbS – CdS [3]. Практически важным при использовании фотодетекторов на основе пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ является установление предельной температуры нагрева, при которой не происходит заметного изменения их электрофизических и фотоэлектрических свойств. С этой целью были проведены измерения температурной зависимости удельной проводимости σ пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. На рис. 2 показана зависимость $\sigma(T)$ пленок состава $\text{Cd}_{0,062}\text{Pb}_{0,938}\text{S}$.

Зависимость $\sigma(T)$ является обратимой при $T < 400$ К и необратимой при $T > 408$ К (области обратимого и необратимого температурного изменения проводимости на рис. 2 разделены пунктиром; направление изменения температуры показано стрелками).

На рис. 2 обращает на себя внимание скачкообразное изменение проводимости пленок в интервале 408–500 К, которое, судя по всему, обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора. Видно, что повышение температуры до 400–405 К сопровождается некоторым ростом проводимости, причем это изменение σ обратимо. Время релаксации при этом не превышает нескольких сотен часов. В интервале 408–500 К наблюдается необратимое скачкообразное изменение σ более чем на три порядка. При этом изменяются и другие свойства пленок: исчезает фоточувствительность, резко снижается подвижность носителей. Выявленные эффекты обусловлены началом распада пересыщенных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ при $T > 408$ К с выделением сульфида кадмия из кристаллической решетки твердого раствора.

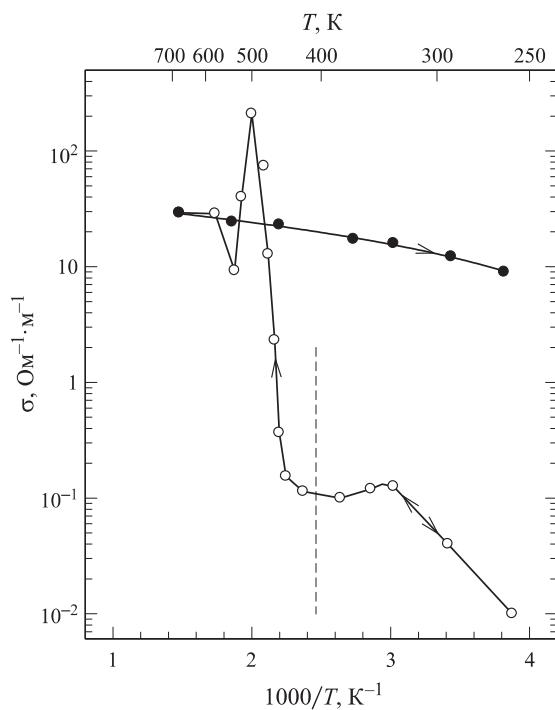


Рис. 2. Изменение удельной проводимости пленок $\text{Cd}_{0,062}\text{Pb}_{0,938}\text{S}$ при нагреве (○) и охлаждении (●)

При $T \approx 500$ К распад заканчивается, пленка становится двухфазной, что обуславливает в соответствии с правилом Нордгейма увеличение ее остаточного сопротивления (снижение проводимости) вследствие дополнительного рассеяния электронов на границах фаз.

Таким образом, установлено, что верхняя температурная граница устойчивости гидрохимически осажденных пересыщенных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x \leq 0,18$) составляет $405\text{--}410$ К ($132\text{--}137$ °C). Выявленную температурную границу следует принять в качестве температурного предела применения ИК-детекторов на основе указанных полупроводниковых пленок. Следует заметить, что для метастабильных по составу соединений она является достаточно высокой. Это позволяет использовать датчики на практике в широком рабочем диапазоне температур.

Важнейшей эксплуатационной характеристикой ИК-детекторов является временная стабильность их фотоэлектрических свойств. Исследование этой характеристики для чувствительных элементов на основе пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0,037; 0,045; 0,058; 0,066$) проводилось при $T = 293\text{--}303$ К и относительной влажности воздуха 40–60 % в течение года путем периодического измерения их темнового сопротивления R_T , величины вольт-ваттной чувствительности S_V и времени фотоотклика τ . Исследуемые образцы в течение первого года испытаний с периодичностью примерно 30 сут подвергали рентгеноструктурному анализу для выявления из-

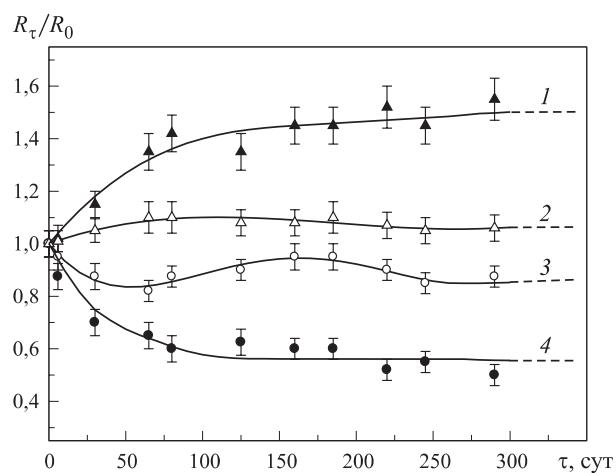


Рис. 3. Относительное изменение темнового сопротивления R_t/R_0 (R_t — омическое сопротивление в момент времени t) пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от продолжительности их выдержки τ на воздухе (температура 293–303 К, относительная влажность 40–60 %) при различном содержании CdS (моль. %): 1 — 6,6; 2 — 5,8; 3 — 4,5; 4 — 3,7

менения параметра кристаллической решетки при длительном хранении. Ряд образцов подобным образом контролировали до 10 лет и более. Ни в одном из случаев не удалось обнаружить изменение состава твердого раствора, выходящее за пределы экспериментальной ошибки. Образцы пленок твердых растворов за исследуемый период сохраняли относительное постоянство состава и отличались высокой стабильностью фотоэлектрических и пороговых характеристик.

Некоторое изменение темнового сопротивления наблюдалось в первые 2–3 мес испытаний, а затем значение R_T практически стабилизировалось (рис. 3). При этом если для ряда образцов ($x = 0,037; 0,045$) за этот период происходило снижение темнового сопротивления на 20–40 %, то для других ($x = 0,066$) оно практически не изменялось за все время испытаний. Максимальные изменения вольт-ваттной чувствительности также наблюдались лишь в первые 2 мес эксперимента и составили не более 20–25 % от исходных значений. Следует отметить, что при этом не принималось во внимание влияние температурного фактора, поскольку температурный коэффициент изменения вольт-ваттной чувствительности материала детектора составлял 2–3 % на 1 К. Выявленные колебания темнового сопротивления и вольт-ваттной чувствительности на первом этапе длительного хранения пленок в контакте с воздушной атмосферой связаны, по-видимому, с протеканием поверхностных процессов и установлением подвижного адсорбционного равновесия.

Предварительная защита поверхности чувствительного элемента лаком или его герметизация практически стабилизирует фотоэлектрические параметры. Исходя из полученных результатов, можно сде-

лять вывод, что скорость деградационных процессов в пленках твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x \leq 0,18$) при нормальных условиях пренебрежимо мала. При 288–298 К не отмечено даже начальных стадий распада этих соединений; они практически сохраняли стабильность состава, структуры и фотоэлектрических свойств, по меньшей мере, в течение 10 лет. Это снимает временные ограничения в практическом использовании исследуемых пленок в качестве чувствительных элементов ИК-детекторов.

Была изучена также устойчивость чувствительных элементов на основе пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x=0,062$) к воздействию больших доз γ -излучения. Отметим, что в исследованиях, проведенных А. Г. Рокахом с сотрудниками [11], удалось добиться повышения радиационной стойкости сульфида кадмия путем создания в объеме фотоприемника гетерофазных областей на основе узкозонной фазы PbS, обеспечивающей сток дефектов и электронных возбуждений. В статье [12] сообщается, что добавление сульфида свинца в CdS заметно повышает радиационную стойкость последнего.

В качестве источников γ -излучения в работе использовали изотопы ^{60}Co и ^{134}Cs с энергией 1,18 и 1,12 МэВ и активностью 150 и 810 Ки соответственно. Образцы пленок размещали в канале свинцового контейнера на расстоянии 30 см от источника. Интенсивность γ -облучения пленок составляла около 300 Р/мин с набором суммарной дозы 10^5 – 10^7 Р в течение 20–30 сут. Было установлено, что за время испытаний отклонения фотоэлектрических характеристик пленок не превысили точности измерительной аппаратуры $\pm 3\%$.

Для создания большей интенсивности облучения использовали циклический резонансный ускоритель электронов “Микротрон” [13]. Пучок электронов с энергией 9,1 МэВ на выходе ускорителя преобразовывался с помощью платиновой мишени в γ -излучение с непрерывным спектром в интервале энергий 0–9,1 МэВ. Интенсивность γ -облучения пленок на “Микротроне” варьировалась от 10^3 до 10^6 Р/мин

с набором дозы до $5 \cdot 10^8$ Р. Длительность облучения составляла 50–80 мин. При интенсивности облучения 10^3 Р/мин отклонения темнового сопротивления и вольт-ваттной чувствительности образцов на 10–25 % наблюдались только при дозе, превышающей 10^7 Р. Дозы $5 \cdot 10^8$ Р и более при интенсивности облучения до 10^6 Р/мин приводили к увеличению темнового сопротивления R_T в 5–10 раз и к снижению уровня фоточувствительности. Однако возникавшие при этом изменения фотоэлектрических характеристик нивелировались в дальнейшем в течение 10–60 сут при 290–300 К. Кратковременный (20–30 мин) отжиг образцов при температуре 330–340 К сокращал время релаксации в 2–5 раз. Восстановление исходных характеристик облученных пленок указывает на то, что их фазовый состав не изменился. Релаксация свойств при $T \geq 300$ К и неизменность состава пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ позволяют считать, что их облучение сопровождается образованием только точечных радиационных дефектов типа френкелевых пар *вакансия – межузельный атом* в обеих подрешетках. Таким образом, установлена аномально высокая радиационная стойкость детекторов на основе пересыщенных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$.

В целом, химически осажденные пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x \leq 0,18$) значительно расширяют круг материалов, фоточувствительных в ближней ИК-области спектра. Благодаря уникальному комплексу фотоэлектрических пороговых характеристик, они представляются перспективными для применения в ИК-детекторах, используемых в пожарной автоматике, в том числе высокочувствительных извещателях пламени. Верхней температурной границей их использования по результатам проведенных исследований следует считать 405–410 К. Полученные пленки твердых растворов и ИК-детекторы на их основе отличаются высокой стабильностью фотоэлектрических свойств при многолетнем хранении в нормальных условиях и под воздействием доз γ -облучения до 10^7 Р.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунов Н. И., Медведев Ф. К., Дииков Л. К., Варфоломеев С. П. Датчики для систем обеспечения пожаро- и взрывобезопасности // Датчики и системы. — 2004. — № 6. — С. 5–7.
- ГОСТ Р 53325–2012. Техника пожарная. Технические средства пожарной автоматики. Общие технические требования и методы испытаний. — Введ. 01.01.2014. — М. : Изд-во стандартов, 2014.
- Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грицык В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). — М. : Наука, 1991. — 256 с.
- Урусов В. С., Таусон В. Л., Акимов В. В. Геохимия твердого тела. — М. : ГЕОС, 1997. — 500 с.
- Rabinovich E., Wachtel E., Hodes G. Chemical bath deposition of single-phase (Pb, Cd)S solid solutions // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 517, No. 2. — P. 737–744. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.162.
- O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, M. Moreno Flores, J. Martínez Juárez, G. Abarca Ávila, R. Lozada Morales, O. Zelaya Ángel. Properties of chemical bath deposited PbS thin films doped with Cd²⁺ // Journal of Materials Science and Engineering. A1. — 2011. — P. 759–767.

7. Hamid S. AL-Jumaili. Structural and optical properties of nanocrystalline $Pb_{1-x}Cd_xS$ thin films prepared by chemical bath deposition // Applied Physics Research. — 2012. — Vol. 4, No. 3. — P. 75–83. DOI: 10.5539/apr.v4n3p75.
8. Марков В. Ф., Мaskaева Л. Н., Китаев Г. А. Прогнозирование состава твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ при химическом осаждении из водных растворов // Неорганические материалы. — 2000. — Т. 36, № 12. — С. 792–795.
9. Марков В. Ф., Мaskaева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 218 с.
10. Мaskaева Л. Н., Марков В. Ф., Гусев А. И. Влияние солей кадмия на состав и свойства гидрохимически осажденных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ // Журнал неорганической химии. — 2004. — Т. 49, № 7. — С. 1065–1071.
11. Роках А. Г., Стецюра С. В., Сердобинцев А. А. Гетерофазные полупроводники под действием излучений // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: физика. — 2005. — Т. 5, вып. 1. — С. 92–102.
12. Маляр И. В., Стецюра С. В. Влияние морфологии и состава фаз поверхности на радиационную стойкость гетерофазного материала CdS–PbS // Физика и техника полупроводников. — 2011. — Т. 45, вып. 7. — С. 916–921.
13. Капица С. П., Мелехин В. Н. Микротрон. — М. : Наука, 1969. — 211 с.

Материал поступил в редакцию 17 июля 2015 г.

Для цитирования: Мaskaева Л. Н., Марков В. Ф., Порхачев М. Ю., Мокроусова О. А. Термическая и радиационная устойчивость ИК-детекторов на основе пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ // Пожаровзрывобезопасность. — 2015. — Т. 24, № 9. — С. 67–73. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.67-73.

English

THERMAL AND RADIATION STABILITY IR-DETECTORS BASED ON FILMS OF SOLID SOLUTIONS $Cd_xPb_{1-x}S$

MASKAEVA L. N., Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Professor of Physical and Colloid Chemistry Department, Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin (Mira St., 19, Yekaterinburg, 620002, Russian Federation); Professor of Chemistry and Combustion Processes Department, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: mln@ural.ru)

MARKOV V. F., Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Head of Physical and Colloid Chemistry Department, Ural Federal University named after the first President of Russia Boris Yeltsin (Mira St., 19, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation); Professor of Chemistry and Combustion Processes Department, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: v.f.markov@urfu.ru)

PORKHACHEV M. Yu., Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor, Deputy Head of Research, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: ekamike@mail.ru)

MOKROUSOVA O. A., Doctor of Pedagogical Sciences, Associate Professor, Head of Fire Safety in the Construction Department, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia (Mira St., 22, Yekaterinburg, 620062, Russian Federation; e-mail address: olgamokrousova@mail.ru)

ABSTRACT

It is studied the thermal and radiation stability of the IR-detectors based on photosensitive films of solid solutions in PbS–CdS system obtained by chemical vapor deposition on a pyroceramics substrate. It is shown that the films exhibit a high stability in the composition and photoelectric properties when heated to 405–410 K at normal conditions and under the influence of irradiation γ -radiation ~ 300 P/min with a set of the total dose up to 10^7 R.

At increase of the CdS content in solid solution to the 17 mol. % “red” limit of the photoanswer moves in short-wave area to 1.6 microns, and a maximum photosensitivity — from 2.5 to 1.2 microns. Frequency of change rate of resistance at a light flare depending on structure of a film is in an interval from 10–100. According to the frequency characteristics photoresistors on their basis are most effective at 298 K for frequencies of the radiation modulation of 0.25–6.0 kHz. At temperature decrease of a sensitive layer to 253 K time constant increases no more, than twice at increase in volts-watt sensitivity by 6–8 times. For a sensitive element of $0.48 \times 0.48 \text{ mm}^2$ on the basis of solid solution $\text{Cd}_{0.062}\text{Pb}_{0.938}\text{S}$ the maximum value of detective ability at 300 K (λ_{\max} , 1000 Hz) from a source like “A” made $2.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}/(\text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2})$.

Keywords: thermal stability; radiation stability; thin film; solid solution $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$; IR-detectors; photosensitivity.

REFERENCES

1. Gorbunov N. I., Medvedev F. K., Diykov L. K., Varfolomeev S. P. Datchiki dlya sistem obespecheniya pozharno-i vzryvobezopasnosti [The sensors for fire safety and explosion protection systems]. *Datchiki i sistemy — Sensors & Systems*, 2004, no. 6, pp. 5–7.
2. National standard of the Russian Federation 53325–2012. *Fire techniques. Means of fire automatics. General technical requirements and test methods*. Moscow, Izdatelstvo standartov, 2014 (in Russian).
3. Shelimova L. Ye., Tomashik V. N., Gritsyv V. I. *Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii (sistemy na osnove khalkogenidov Si, Ge, Sn, Pb)* [Phase diagrams of the semiconductor material science: systems based on Si, Ge, Sn, Pb chalcogenide compounds]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 256 p.
4. Urusov V. S., Tauson V. L., Akimov V. V. *Geokhimiya tverdogo tela* [Geochemistry of solid state]. Moscow, GEOS Publ., 1997. 500 p.
5. Rabinovich E., Wachtel E., Hodes G. Chemical bath deposition of single-phase (Pb, Cd)S solid solutions. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 517, no. 2, pp. 737–744. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.162.
6. O. Portillo Moreno, M. Chávez Portillo, M. Moreno Flores, J. Martínez Juárez, G. Abarca Ávila, R. Lozada Morales, O. Zelaya Ángel. Properties of chemical bath deposited PbS thin films doped with Cd^{2+} . *Journal of Materials Science and Engineering*, A1, 2011, pp. 759–767.
7. Hamid S. AL-Jumaili. Structural and optical properties of nanocrystalline $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ thin films prepared by chemical bath deposition. *Applied Physics Research*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 75–83. DOI: 10.5539/apr.v4n3p75.
8. Markov V. F., Maskaeva L. N., Kitaev G. A. Predicting the composition of $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ films deposited from aqueous solutions. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, no. 12, pp. 1421–1423.
9. Markov V. F., Maskaeva L. N., Ivanov P. N. *Gidrokhimicheskoye osazhdeleniye plenok sulfidov metallov: modelirovaniye i eksperiment* [Hydrochemical sedimentation of metal sulfides films: modeling and experiment]. Yekaterinburg, Ural Branch of Russian Academy of Sciences Publ., 2006. 218 p.
10. Maskaeva L. N., Markov V. F., Gusev A. I. The effect of cadmium salts on the composition and properties of hydrochemically precipitated $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid solution. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 49, no. 7, pp. 971–977.
11. Rokakh A. G., Stetsyura S. V., Serdobintsev A. A. Geterofaznyye poluprovodniki pod deystviem izlucheniya [Heterophase semiconductors under action of irradiations]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Ceriya: fizika — Izvestiya of Saratov University. New series. Series: Physics*, 2005, vol. 5, no. 1, pp. 92–102.
12. Malyar I. V., Stetsyura S. V. The effect of morphology and surface composition on radiation resistance of heterogeneous material CdS–PbS. *Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 7, pp. 888–893. DOI: 10.1134/s106378261107013x.
13. Kapitsa S. P., Melekhin V. N. *Mikrotron* [Microtron]. Moscow, Nauka Publ., 1969. 211 p.

For citation: Maskaeva L. N., Markov V. F., Porkhachev M. Yu., Mokrousova O. A. Termicheskaya i radiatsionnaya ustoychivost IK-detektorov na osnove plenok tverdykh rastvorov $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ [Thermal and radiation stability IR-detectors based on films of solid solutions $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$]. *Pozharovzryvobezopasnost — Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 9, pp. 67–73. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.67-73.