

## 湿热环境下 PbS 光导探测器性能及可逆性研究

陈凤金<sup>1</sup>, 司俊杰<sup>1,2</sup>, 施正风<sup>1</sup>

- (1. 中国空空导弹研究院, 河南 洛阳 471009;
2. 红外探测器技术航空科技重点实验室, 河南 洛阳 471009)

**摘要:** 红外探测器在某些特殊环境的应用对探测器的可靠性提出了新的要求。为研究湿热环境对 PbS 探测器性能的影响, 叙述了 PbS 薄膜的化学水浴制备方法及 PbS 薄膜形貌、性能测试及干-湿环境交替试验的过程, 阐述了 PbS 探测器芯片经干-湿热环境试验后暗阻、噪声和  $D^*$  探测率的变化情况。充分湿热后, PbS 的暗阻增大, 而充分干燥后, 暗阻值又回落。暗阻值随干-湿环境交替变化而变化并具有一定的可逆性。PbS 探测器芯片暗阻的这种变化, 是因 PbS 颗粒在湿热环境下吸附  $H_2O$  等因素产生的电阻  $\Delta R$  与 PbS 颗粒的电阻  $R_0$  构成一个等效的串联电阻,  $\Delta R$  随着 PbS 芯片在湿热环境时间的长短或者在干燥环境而变化, 形成一种类似于可调节状态的可变电阻。干-湿环境对 PbS 探测器噪声影响的变化趋势与其对暗阻值影响的变化趋势一致, 而对  $D^*$  探测率影响的变化趋势与之相反。

**关键词:** 湿热环境; PbS; 光导;  $D^*$  探测率; 可逆性; 吸附

**中图分类号:** TN214    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1007-2276(2015)12-3713-05

## PbS photoconductive detector performance and reversibility in hygrothermal environment

Chen Fengjin<sup>1</sup>, Si Junjie<sup>1,2</sup>, Shi Zhengfeng<sup>1</sup>

- (1. China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009, China;
2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Infrared Detector, Luoyang 471009, China)

**Abstract:** New requirements on the reliability of the detector are put forward for the application of infrared detector in some special environment. In order to study the effect of hygrothermal environment on PbS detector performance, the PbS films had been prepared by CMD, surface morphology of the PbS films were showed, performance and experiment between dry and hygrothermal environment were specified. The influence of  $R_d$ ,  $V_s$ ,  $V_n$  and  $D^*$  between dry and hygrothermal environment were analyzed. The  $R_d$  of PbS photoconductive detectors had been increased in hygrothermal environment and decreased in dry environment. The varieties of  $R_d$  was reversible between dry and hygrothermal environment, for the resistance of the PbS particles  $R_0$  and  $\Delta R$  that had produced from the absorption of  $H_2O$  in hygrothermal environment were constituted an equivalent series resistance, and  $\Delta R$  changed with PbS detector in dry and hygrothermal environment, to form a kind of similar to the adjustable state variable resistance. The

收稿日期: 2015-04-06; 修订日期: 2015-05-10

作者简介: 陈凤金(1976-), 男, 高级工程师, 主要从事红外探测器及光学薄膜技术研究。Email: Cfjin-mail@tom.com

trend of  $V_n$  variety between dry and hygrothermal environment is same to that of the  $R_d$ , and on the opposition that of the  $D^*$ .

**Key words:** hygrothermal environment; PbS; photoconductive;  $D^*$  detectivity; reversibility; absorption

## 0 引言

随着应用领域的不断扩展,红外探测器在某些特殊环境或相对恶劣环境中的使用不断增多,这为红外探测器可靠性提出了新的要求。可靠性是军用装备效能的主要影响因素之一,是装备质量的重要指标,是元件、产品或系统的完整性的最佳度量。提高产品的可靠性对发展国内尖端技术、军事工业,推广应用电子技术有着重要的作用。红外探测器抗干扰差,影响目标识别<sup>[1]</sup>。而某些航天用光电探测器也向扩展波长范围、提高光电性能、改善光谱形状、提高寿命和可靠性等方向发展<sup>[2]</sup>。生产高可靠级产品也成为各军标线建设的主流和趋势。考察探测器在环境试验下的可靠性也是探测器生产中质量控制的重要一环。

IV-VI 族化合物半导体大多属于窄带半导体,在制造红外辐射探测器和激光器等占有重要地位,广泛应用的有铅的硫属化合物薄膜。作为 IV~VI 族半导体中的重要一员,铅盐类半导体材料有硒化铅(PbSe)、硫化铅(PbS)、碲化铅(PbTe),利用该类多晶薄膜材料的内光电效应制成本征光电导器件<sup>[3-4]</sup>。PbS 薄膜的制备采用  $Pb^{2+}$  和  $S^{2-}$  结合而成<sup>[5]</sup>。常用的 PbS 半导体薄膜就是应用传统的化学成膜技术,通常是由  $NH_2CSNH_2$  和  $Pb(AC)_2 \cdot 3H_2O$  溶液在一定的碱性条件下化学沉淀制备而成<sup>[6]</sup>,一般为多晶薄膜结构。薄膜的电性能受氧化的影响程度与薄膜厚度有关<sup>[7]</sup>。

在探测系统中,光学组件必须考虑环境温度的适应性因素<sup>[8]</sup>。而对于光导器件,暗电阻、信号、噪声、 $D^*$  探测率等是表征探测器性能的几个主要参数,在特定的环境条件下(如湿热环境等),探测器的性能参数会有所变化,由此产生的影响究竟有多大,是否会导致探测器失效,其影响是否可以在一定范围内通过某种途径得以消除(即性能是否具有一定的范围的可逆性),直接关系到探测器的使用寿命及可靠性问题。

文中阐述了 PbS 探测器芯片经干-湿环境交替试验后暗阻、噪声及  $D^*$  探测率的变化情况,并对其变化的原因机理作了分析。

## 1 试验

### 1.1 PbS 探测器芯片的制作

采用化学浴沉积法制备<sup>[6,9-10]</sup>PbS 多晶薄膜,用光刻方法制作 PbS 芯片图形,进行金属化、敏化等工序制成 PbS 探测器芯片。用 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜观测 PbS 薄膜形貌。

### 1.2 PbS 光电探测器芯片性能参数的测试

选某批次某型 PbS 探测器芯片 32 片,用 PbS 探测器专用测试系统测试试验前后的性能参数。测试条件为:黑体温度 500 K、光阑孔径  $\varphi 4$  mm、调制频率 800 Hz、距离 40 cm、噪声带宽 180 Hz,环境温度为  $20 \pm 2$  °C,湿度要求不大于 45%。

### 1.3 PbS 光电探测器芯片湿热环境试验

按 GJB1788-93 要求:PbS 探测器湿热试验在相对湿度 90%~95%,温度可以选择为 25 °C、30 °C、40 °C,持续时间为 48~240 h 不等的条件下进行。因 PbS 芯片是在  $50 \pm 2$  °C 的条件下长时间老化处理,为考察湿热对芯片性能的影响,同时也是为增加试验强度,缩短试验周期,采用温度为  $50 \pm 2$  °C,相对湿度 95% 的条件下进行。试验设备为 Tenney six 型湿热箱。

### 1.4 PbS 光电探测器芯片干燥存放

PbS 探测器芯片在湿热环境试验后,其性能参数会有变化,为验证该变化是否具有一定的可逆性,将经过湿热环境后的探测器芯片置于干燥器内存放,经充分干燥之后,考察其性能参数的变化。

试验流程与具体步骤为:测试试验前 PbS 探测器芯片的性能参数,包括暗阻  $R_d$  和  $D^*$  探测率;PbS 芯片放置在 Tenney six 型湿热箱中进行湿热环境试验,持续时间为 60 min 后测试其性能参数;持续时间为 24 h 后测试其性能参数;在干燥器内作干燥存放,

存放时间为 60 天(视为充分干燥)后测试其性能参数。重新放置上述湿热环境持续时间 24 h 后测试其性能参数,充分干燥后的性能参数。

### 2 试验结果与分析

采用化学浴沉积法制备 PbS 多晶薄膜,并经光刻、金属化、敏化等工序制成 PbS 探测器芯片。用 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜观测 PbS 薄膜形貌,形貌图如图 1 所示。

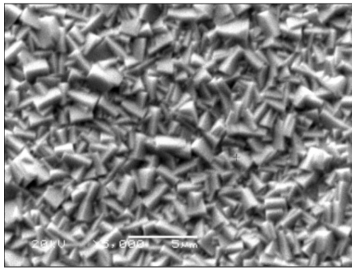


图 1 PbS 多晶薄膜 SEM 形貌图( $\times 5\,000$ )

Fig.1 SEM surface morphology of the PbS film ( $\times 5\,000$ )

由图可以看出,PbS 薄膜表面为粗糙面,是由大量的 PbS 单个颗粒沉积生长而成。PbS 探测器芯片,经湿热-干燥-湿热-干燥环境循环变化试验,测试其各环境试验后的性能参数,所测试的暗阻结果如图 2 所示。

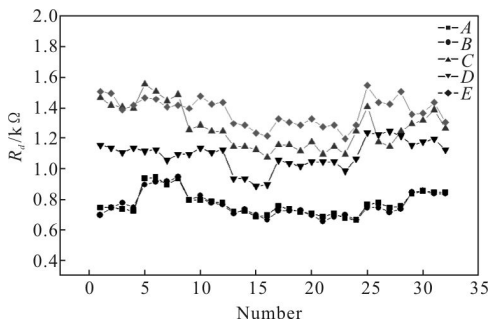


图 2 环境试验前后暗阻分布图

Fig.2  $R_d$  distribution of PbS in environment experiment

图 2 中,图例 A、B、C、D、E 分别为 PbS 探测器在环境试验前、湿热环境下 60 min(视为湿热不充分)、充分湿热、充分干燥、充分湿热后,探测器芯片阻值的分布图。由图 2 可以看出,PbS 探测器芯片在湿热环境下 60 min 的短时间放置后,与在湿热环境前的暗阻基本没变化,暗阻值基本重合(图 2 中图例 A 和图例 B),也就是说短时间的湿热环境下不足以影响

PbS 探测器芯片的暗阻。而在湿热环境下放置 24 h 之后,PbS 探测器芯片暗阻值增大,增幅多在 50% 以上(见图 2 中的图例 C),有的甚至增加至原来的 2 倍。当充分干燥后,其暗阻值又回落(见图 2 中图例 D),在之前(图例 C)的基础上减小 20-30%;当重新充分湿热后,阻值又大幅度增加(见图中图例 E)。而后续测试结果表明,当再一次干燥后阻值又减小。由此说明,PbS 芯片在充分干燥与潮湿两种不同的环境条件下交替试验中,其暗阻值存在一定的可逆性。充分潮湿使 PbS 芯片暗阻值增大,充分干燥使 PbS 芯片的暗阻减小。

试验结果还表明,环境试验后,PbS 探测器信号电压受影响很小。噪声的影响在 10% 以内,而且其变化趋势与阻值的变化趋势一致。

PbS 探测器芯片经环境试验后, $D^*$  探测率测试结果见图 3。图中图例 A、B、C、D、E 分别为 PbS 探测器芯片在环境试验前、湿热不充分、充分湿热、充分干燥、充分湿热后,其  $D^*$  探测率的分布。

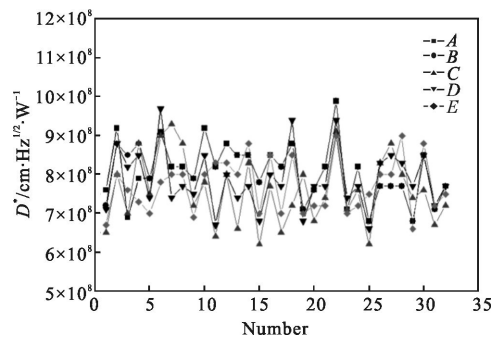


图 3 干-湿循环试验  $D^*$  探测率分布图

Fig.3  $D^*$  distribution of PbS between dry and hygrothermal environment

由图 3 可以看出,在不考虑  $D^*$  测试系统本身的不确定度及测试误差的前提下,经环境试验后,1 h 湿热环境后 PbS 探测器  $D^*$  探测率与之前基本没有变化(图 3 中图例 A 与 B 基本重合),充分湿热后(图例 C)、充分干燥后(图例 D)以及又充分湿热后(图例 E) $D^*$  探测率有 10% 左右的变化,而且其变化趋势与暗阻的变化趋势相反,即充分湿热使  $D^*$  探测率降低,充分干燥使  $D^*$  探测率增大。由此说明,PbS 芯片在充分干燥与潮湿两种不同的环境条件下交替试验中,其  $D^*$  探测率也存在一定的可逆性。

干燥的 PbS 探测器芯片在进入湿热环境下时,一方面,颗粒表面存在吸附,构成表面吸附态,这种表面吸附态,吸附水分子和氧分子。而在方铅矿(PbS)的表面,氧分子吸附能高,氧分子吸附后对其周围原子的电荷影响较为明显<sup>[11-12]</sup>。表面态束缚电子使自由电子减少,从而使得其电阻变大<sup>[13]</sup>;而且,PbS 芯片在潮湿环境下一段时间之后,因  $O^-$  和  $HO^-$  的增加,使电子空穴对减少,载流子浓度减小,电导率减小,也使得暗电阻增加;另外,因湿热环境引入的  $H_2O$  在 PbS 颗粒周围(颗粒之间的空隙内),所吸附的  $H_2O$  本身也存在电阻,当处于干燥环境并充分干燥之后,上述过程相反。试验结果表明,PbS 在该湿热环境下,暗阻值的平均增量约为 0.2 M $\Omega$ /24 h。

PbS 芯片在湿热环境下 1 h 的短时间内产生的上述表面吸附态等现象与过程不明显,湿热环境对薄膜颗粒周围原子的电荷影响甚微,以致于暗阻变化极小,PbS 颗粒周围所吸附和增加的  $H_2O$  的量也有限,由此产生的  $\Delta R$  很小,甚至接近为 0,暗阻值与试验前基本重合(见图 2 中图例 A 和图例 B)。而在湿热环境中持续 24 h 后,探测器芯片充分湿热, $H_2O$  分子和氧分子已与 PbS 颗粒充分接触和吸附,以上这些因素增加的电阻  $\Delta R$  与 PbS 颗粒的电阻  $R_0$  构成一个等效的串联电阻,随着充分干燥-湿热-干燥-湿热过程, $\Delta R$  值也来回变化,形成一个可逆的过程。而由于 PbS 薄膜在湿热环境下,因温度的增加及富有氧气的条件下,存在一定的敏化过程,而且,薄膜表面的物理吸附可在空气环境下解吸,而与薄膜分子形成了氢键的  $H_2O$  需经高温烘烤才能从薄膜表面解吸脱附<sup>[14]</sup>。使得其经湿热过程后,即使再回到干燥环境下时,阻值虽有回落,但不能完全还原到原阻值(如图 2 所示),当然这也与表面态等状况不能完全恢复到初始状况有关。

PbS 红外探测器噪声包括  $1/f$  噪声和产生-复合(g-r)噪声两部分,参考文献[15]指出,g-r 噪声主要是由于晶体制备过程中氧的引入引起的, $1/f$  噪声起源于电阻的涨落。即 PbS 噪声的变化与上述暗阻的变化趋势一致,与试验结果相符,氧的引入引起阻抗变化与上述暗阻变化分析的机理一致。而探测器  $D^* \propto 1/V_n$ , 环境试验后,PbS 探测器  $D^*$  探测率发生变化,主要是因探测器芯片噪音  $V_n$  发生变化所致,噪音  $V_n$  与暗阻的变化趋势一致, $D^*$  探测率的变化

趋势与暗阻的变化趋势相反,也与试验结果相符。

### 3 结论

对 PbS 探测器实施了干-湿环境的交替试验,48 h 湿热环境不至于使 PbS 探测器失效;在环境试验持续时间不至于探测器失效的范围内,充分湿热之后,PbS 的暗阻增大,而充分干燥使 PbS 探测器的暗阻值回落,阻值随干-湿环境的交替而变化,在一定范围内存在一种可逆状态。PbS 探测器芯片暗阻的这种变化,是因 PbS 颗粒在湿热环境下吸附  $H_2O$  等因素产生的电阻  $\Delta R$  与 PbS 颗粒的电阻  $R_0$  构成一个等效的串联电阻, $\Delta R$  随着 PbS 芯片在湿热环境时间的长短或者在干燥环境而变化,形成一种类似于可调节状态的可变电阻。湿热环境对  $D^*$  探测率的变化趋势与对暗阻的变化趋势相反。

### 参考文献:

- [1] Zhang Xiaolong, Liu Ying, Wang Jian, et al. Infrared thermometry technology with different nonuniformity correction temperatures[J]. *Chinese Optics*, 2014, 7(1): 150-155. (in Chinese)  
张晓龙, 刘英, 王健, 等. 不同非均匀性校正温度的红外测温技术[J]. 中国光学, 2014, 7(1): 150-155.
- [2] Gong Haimei, Shao Xiumei, Li Xiangyang, et al. Technology and application of space advanced infrared detector [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(12): 3129-3140. (in Chinese)  
龚海梅, 邵秀梅, 李向阳, 等. 航天先进红外探测器组件技术及应用[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(12): 3129-3140.
- [3] Chen Fengjin, Si Junjie, Zhang Qingjun, et al. PbSe polycrystalline film by chemical bath deposition and photoelectricity properties[J]. *Infrared Technology*, 2009, 31(10): 610-613. (in Chinese)  
陈凤金, 司俊杰, 张庆军, 等. 化学浴沉积 PbSe 多晶薄膜及其光电性能初探[J]. 红外技术, 2009, 31(10): 610-613.
- [4] Chen Fengjin, Si Junjie, Zhang Qingjun, et al. PbSe polycrystalline film by chemical bath deposition[J]. *Aviation Weapon*, 2012(3): 47-50. (in Chinese)  
陈凤金, 司俊杰, 张庆军, 等. 化学浴沉积 PbSe 多晶薄膜制备[J]. 航空兵器, 2012(3): 47-50.
- [5] Iordache G, Buda M, Stancu V, et al. Comparative characterization of PbS macro-and nano-crystalline photoresistive detectors[C]//CAS-International Semiconductor

- Conference, 2007: 199–202.
- [6] Chen Fengjin, Si Junjie. Property measurement and microstructure of PbS film surface black spots [C]// Exploration, Innovation and Communication (2). The second Chinese Aviation Institute of Youth Science and Technology Forum, 2006: 529–532. (in Chinese)  
陈凤金, 司俊杰. PbS 薄膜表面黑点物质属性测定与显微结构[C]//探索 创新 交流(第二集)第二届中国航空学会青年科技论坛论文集, 2006: 529–532.
- [7] Li Yunpeng, Zheng Xin, Zhang Hongji, et al. Properties of germanium films and their applications to photon counting imaging detectors [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(5): 1143–1149. (in Chinese)  
李云鹏, 郑鑫, 张宏吉, 等. Ge 薄膜性能及其在光子计数成像探测器中的应用[J]. *光学 精密工程*, 2014, 22(5): 1143–1149.
- [8] Liu Ju, Dong Deyi, Xin Hongwei. Temperature adaptation of large aperture mirror assembly [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(2): 3169–3175. (in Chinese)  
刘巨, 董得义, 辛宏伟. 大口径反射镜组件的温度适应性[J]. *光学 精密工程*, 2013, 21(2): 3169–3175.
- [9] Si Junjie, Wan Hailin, Chen Xiangwei, et al. Preparation process optimization of large area PbS thin film[J]. *Infrared Technology*, 2007, 29(3): 143–146.  
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. (in Chinese)
- [10] Si Junjie, Wan Hailin, Chen Xiangwei, et al. The improvement of the uniformity of the chemical precipitation PbS film response [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(S): 123–126. (in Chinese)  
司俊杰, 万海林, 陈湘伟, 等. 化学沉淀 PbS 光导薄膜响应均匀性的改进[J]. *红外与激光工程*, 2006, 35(S): 123–126.
- [11] Li Yuqiong, Chen Jianhua, Lan Lihong, et al. The oxygen molecules adsorbed on the surface of pyrite and galena[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(4): 1184–1194. (in Chinese)  
李玉琼, 陈建华, 蓝丽红, 等. 氧分子在黄铁矿和方铅矿表面的吸附[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(4): 1184–1194.
- [12] Lan Lihong, Chen Jianhua, Li Yuqiong, et al. For molecular oxygen vacancy defects in galena (100) the effect of surface adsorption[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2626–2635. (in Chinese)  
蓝丽红, 陈建华, 李玉琼, 等. 空位缺陷对氧分子在方铅矿(100)表面吸附的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(9): 2626–2635.
- [13] Shan Dan, Qu Yuanfang. Study on resistance and moisture characteristics of humidity sensitive semiconductor ceramics [J]. *Electronic Components and Materials*, 2005, 24(1): 7–9. (in Chinese)  
单丹, 曲远方. 湿敏半导体陶瓷阻-湿特性的研究[J]. *电子元件与材料*, 2005, 24(1): 7–9.
- [14] Shimizu H, Sato T, Kanagai S. Temperature-programmed desorption analyses of sol-gel deposited and crystallized HfO<sub>2</sub> films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46(7A): 4209–4214.
- [15] Chen Wenhao, Du Lei, Yin Xuesong, et al. Physical model and defect characterization of low frequency noise in PbS infrared detector [J]. *Journal of Physics*, 2011, 60(10): 107202–1–6. (in Chinese)  
陈文豪, 杜磊, 殷雪松, 等. PbS 红外探测器低频噪声物理模型及缺陷表征研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(10): 107202–1–6.