



UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

# 硕士论文

MASTER DISSERTATION



论文题目 PbS 红外探测器的制备和性能研究

学科专业 材料科学与工程

指导教师 邓宏 教授

作者姓名 李国伟

学号 200720305004

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

UDC<sup>注1</sup> \_\_\_\_\_

# 学 位 论 文

PbS 红外探测器的制备和性能研究

(题名和副题名)

李国伟

(作者姓名)

指导教师姓名 邓宏 教 授

电子科技大学 成 都

(职务、职称、学位、单位名称及地址)

申请专业学位级别 硕士 专业名称 材料科学与工程

论文提交日期 2010.04 论文答辩日期 2010.05

学位授予单位和日期 电子科技大学

答辩委员会主席

评阅人

年 月 日

注 1：注明《国际十进分类法 UDC》的类号。

## 独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得电子科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

签名: 李国伟 日期: 2010 年 5 月 12 日

## 关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解电子科技大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权电子科技大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签名: 李国伟 导师签名: 刘伟  
日期: 2010 年 5 月 12 日

## 摘要

硫化铅（PbS）薄膜因其直接带隙窄禁带而在近红外波段（ $1\sim3\mu\text{m}$ ）具有良好的光敏性，常用来制作近红外光电导型探测器。PbS 探测器具有灵敏度高、可室温工作而不需制冷的优点，广泛用于红外制导、红外侦查等军事领域和火灾探测等民用领域。本论文对 PbS 光敏薄膜封装而成的探测器的主要性能参数进行了探讨，并制作了具有实用价值的 PbS 火焰报警器原型。

采用化学浴沉积（CBD）技术在玻璃基片上生长 PbS 光敏薄膜，并对薄膜在空气中采取不同温度进行敏化，通过比较 PbS 薄膜敏化前后的微结构和光电导灵敏度找出了优化的敏化温度。同时通过分析敏化前后薄膜的成分，探讨了薄膜敏化后光电性能大幅度提高的机理。在光敏面为  $3\text{mm}\times3\text{mm}$  时，薄膜方阻  $R_{\square}$  约为  $1\text{M}\Omega$  左右，光电导灵敏度  $S$  最大可达 100%，满足红外探测器对材料性能的要求。

测试 PbS 探测器的光谱响应特性，其相对光谱响应峰值波长约为  $2200\text{nm}$ ，采取老化措施可以提高其响应度，但相对光谱响应几乎不变。电阻-温度特性测试表明探测器最佳工作温区为  $40^{\circ}\text{C}$  以下。在剧烈的环境温度冲击下，探测器也能正常工作。此外，探测器对黑体的响应度  $R$  可达  $7.69\times10^2 \text{ V/W}$ ，比探测率  $D^*$  可达  $0.23\times10^8 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$  ( $500\text{K}, 400, 10$ )。

通过设计信号处理电路，制作出 PbS 火焰报警器原型产品，测试结果表明对高度为  $3\text{cm}$  的一定闪烁频率变化的火焰最远探测距离为  $7\text{m}$ ，探测角度大于  $160^{\circ}$ 。

**关键词：**硫化铅薄膜，近红外，化学浴沉积，敏化，火焰报警器

## ABSTRACT

Lead sulfide(PbS) thin films, suitable for the application of NIR photoconductive detection, have good photosensitive properties in the NIR region ( $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ ) for their direct narrow gap. PbS detectors are widely used in infrared guidance, infrared detection, fire detection and other military and civilian areas for their high photosensitivity and ability to work at room temperature without refrigeration. In this paper, the main performance parameters of PbS detectors made of PbS thin films are discussed, and a practical prototype of PbS fire alarm is produced successfully.

PbS thin films were deposited on glass substrates by chemical bath deposition (CBD) and sensitized at different temperatures in air. The best sensitization temperature has been found out by comparing the microstructure and photoconductive sensitivity of PbS thin films before and after sensitization. In the meantime, the reasons why the photoelectric properties were greatly improved after sensitization have been discussed by analyzing the composition of films. When photosensitive surface is  $3\text{mm}\times3\text{mm}$ , the films have the resistance  $R_{\square}$  of about  $1\text{M}\Omega$ , photoconductive sensitivity S of 100%, which means they are applicable for IR detectors.

Photoconductivity spectrum tests of PbS detectors showed relative sensitivity had a peak of about 2200nm. Ageing treatment can be taken to improve their responsibilities, but relative sensitivities are almost unchanged.  $R\sim T$  characteristics showed that the best operating temperature was below  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  for PbS detectors. The detectors can be operated properly even under strong impact of ambient temperature. In additional, blackbody responsibility R of PbS detectors is up to  $7.69\times10^2\text{ V/W}$ , and  $D^*$  is up to  $0.23\times10^8\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$  ( $500\text{K},400,10$ ) .

A prototype of PbS fire alarm was produced by designing a signal processing circuit. It is responsive to flickering flame with a 3 cm height, and the detection range is up to 7m with an angle more than  $160^{\circ}$ .

**Keywords:** PbS thin films, NIR, chemical bath deposition, sensitization, fire alarm

# 目 录

<b>第一章 引言 .....</b>	<b>1</b>
1.1 红外技术.....	1
1.1.1 红外辐射.....	1
1.1.2 红外探测器.....	2
1.1.3 红外探测系统.....	5
1.1.4 红外技术的应用 .....	6
1.2 PbS 红外探测器.....	8
1.2.1 概述.....	8
1.2.2 国内外研究动态.....	9
1.3 本论文的技术路线及实施方案 .....	11
<b>第二章 PbS 薄膜的制备和表征.....</b>	<b>12</b>
2.1 PbS 薄膜的制备.....	12
2.1.1 基片的清洗、干燥.....	12
2.1.2 反应液的配置.....	13
2.1.3 PbS 薄膜的沉积 .....	13
2.1.4 CBD 法沉积 PbS 薄膜的原理 .....	14
2.1.5 PbS 薄膜的高温敏化处理以及敏化理论 .....	15
2.1.6 PbS 薄膜的电极 .....	20
2.2 PbS 薄膜的表征.....	21
2.2.1 X 射线衍射分析 .....	21
2.2.2 扫描电子显微镜分析.....	22
<b>第三章 PbS 探测器的制作和主要性能参数测试方法.....</b>	<b>23</b>
3.1 PbS 探测器的制作.....	23
3.2 PbS 探测器的主要性能参数测试方法.....	24
3.2.1 PbS 探测器的电阻测试 .....	24

3.2.2 PbS 探测器的 I-V 特性和响应时间测试 .....	24
3.2.3 光照响应特性测试 .....	25
3.2.4 光谱响应特性测试 .....	26
3.2.5 电阻温度特性测试 .....	29
3.2.6 温度冲击特性测试 .....	31
3.2.7 响应度和探测率测试 .....	31
<b>第四章 PbS 薄膜的微结构和探测器的主要光电性能 .....</b>	<b>34</b>
4.1 PbS 薄膜的微结构 .....	34
4.1.1 PbS 薄膜的晶体结构 .....	34
4.1.2 PbS 薄膜的表面形貌和成分 .....	36
4.2 PbS 探测器的主要性能参数 .....	38
4.2.1 PbS 探测器的电阻 .....	38
4.2.2 PbS 探测器的 I-V 特性和响应时间 .....	39
4.2.3 PbS 探测器的光照响应特性 .....	40
4.2.4 PbS 探测器的光谱响应特性 .....	40
4.2.5 PbS 探测器的电阻-温度特性 .....	42
4.2.6 PbS 探测器的温度冲击特性 .....	43
4.2.7 黑体响应度和比探测率 .....	44
<b>第五章 PbS 火焰报警器原型产品的制作和测试 .....</b>	<b>46</b>
5.1 PbS 火焰报警器原型产品的制作 .....	46
5.1.1 PbS 火焰报警器原型的结构 .....	46
5.1.2 信号处理电路原理图及分析 .....	47
5.1.3 PCB 板的布线和焊接 .....	50
5.2 PbS 火焰报警器原型产品的测试 .....	51
<b>第六章 结论 .....</b>	<b>52</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>53</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>54</b>
<b>攻硕期间取得的研究成果 .....</b>	<b>57</b>

# 第一章 引言

## 1.1 红外技术

当代局部战争中，战机稍纵即逝，要想掌握战争的主动权，就必须能够迅速地获得战场上的信息。红外技术是一门从空中和空间获取战场及时信息的关键技术，它的研究内容主要包括红外辐射的产生、空间传播、转化、测量及其应用，所以，许多研究机构投入了大量的物力和人力去研究它，并致力将其广泛应用于民事和军事领域<sup>[1]</sup>。

红外技术的研究内容具体包含以下四个主要部分：

- 1.红外辐射的特性，包括受热物体发射出的红外辐射在光谱、方向和强度的分布，红外辐射在媒介质中的传播性质，各种光电效应和光热效应等；
- 2.红外元件和部件的研制，如红外辐射源、单元探测器、微型制冷器、探测器滤光片和窗口材料等；
- 3.具有探测功能且能控制操作的红外探测系统，由各种红外元件、部件组装而成；
- 4.红外技术在民用和军事领域中的应用。

红外技术要有突破性的进展，重点在于高性能红外材料的研制、红外器件和设备的制冷、红外探测的波段向更长波段发展、红外焦平面阵列器件的研制及其与相应数据处理设备的结合等<sup>[2]</sup>。

综上所述，红外技术研究涉及到的领域相当多，有背景特性、目标的红外辐射特性，也又有红外元器件及系统，还有材料和应用问题<sup>[3]</sup>。

### 1.1.1 红外辐射

产生红外辐射的物体就是红外辐射源。物理学的研究告诉我们，在自然界中，任何温度高于绝对零度(0K 或-273.15°C)的物体都会由于自身分子原子运动向外辐射各种波长的红外辐射<sup>[4]</sup>，物体的温度越高，分子和原子的运动愈剧烈，其红外辐射的强度也越大<sup>[5]</sup>。一切物体都有其自身的红外辐射特性。为研究各种不同物体的红外辐射，人们用理想辐射体——绝对黑体（简称黑体）作基准。能吸收全部入射的辐射而没有反射的物体称为黑体<sup>[6]</sup>。物体在发出红外辐射的同时，也在吸收红

外辐射，物体吸收了红外辐射后自身温度就升高。物体发出的辐射，大都要通过大气才能到达红外光学系统。由于大气中二氧化碳、水汽等气体对红外辐射会产生选择性吸收和其他微粒的散射，使红外辐射发生不同程度的衰减。人们把某些衰减较小的波段，称为“大气窗口”<sup>[7]</sup>。

1800 年，英国天文学家 F·W·赫歇尔发现了红外辐射，之后人们对红外辐射的认识伴随着红外技术的发展逐步提高，不过仍相对缓慢。到了 19 世纪，科学家们发明了热敏型红外探测器，认识清楚了红外辐射的特性及其规律：红外线和可见光具有相同的物理性质，都属于电磁波，具有波动性，传播速度为光速，波长为其特征参数并可以精确测量。

红外辐射通常被简称为红外光、红外线。物体发出的红外辐射是指介于可见光与微波之间的电磁波，其波长约在 0.75 微米到 1000 微米之间。为了便于研究，将其划分为近、中、远红外三部分。近红外辐射波长位于 0.75~3.0 微米；中红外辐射波长位于 3.0~20 微米；远红外辐射波长位于 20~1000 微米。在光谱学中，波段的划分方法并不统一，也有人将 0.75~3.0 微米、3.0~40 微米和 40~1000 微米划分为近红外、中红外和远红外三个波段。此外，由于大气对红外辐射的强烈吸收，只留下三个重要的“大气窗口”，即波长位于 1~3 微米、3~5 微米或 8~13 微米的红外辐射可以大部分通过，因而在军事应用上，又习惯上将这三个波段称为近红外、中红外和远红外。8~13 微米还称为热波段。

### 1.1.2 红外探测器

红外探测器是一种典型的辐射能转换器，能将接收到的外界微弱红外辐射信号转换为便于测量或观察的电信号等其他形式的特征量。根据能量转换方式，红外探测器大体上分为热探测器和光子探测器两类。

热探测器主要是利用了外界红外辐射的热效应，通过热电转换来探测辐射信号。当入射到探测器感光面的辐射被吸收后，由于光热效应，响应元的温度会升高，感光面材料的某一电学物理量也会发生相应的变化。在这个转换过程中，物理效应的不同，设计出的热探测器也不同，其中最主要的有电阻温度效应（热敏电阻）、热释电效应和温差电效应（热电偶和热电堆）。

热探测器的响应通常是正比与所吸收的能量的。热探测器先将所吸收到得外界辐射转换为热并产生温升，这一过程是缓慢的，所以在时间常数这一点上热探测器比光子探测器大得多。热探测器的探测能力也不象光子探测器那样有些接近

背景极限。在较低频率下，它的探测率要比室温背景极限值低一个数量级，在较高频率下的差别就更大了。因此，热探测器不适合快速、高灵敏度的探测。但它最明显的优点是光谱响应范围较宽且较平坦。

光子探测器是使用范围最广的红外探测器，它利用光子与探测器材料直接作用，产生内光电效应来工作的。根据固体能带理论，半导体价带中的电子必须获得足够的额外能量才能跃迁到导带中参与导电，对空穴而言，必须获得足够能量从导带跃迁到价带才能参与导电。如果材料是本征的，即纯净的半导体，一个电子接收一个光子的能量发生跃迁，同时产生一个空穴，它们分别是正、负电荷的携带者。如果材料是非本征，即掺杂的半导体，光子和材料作用产生单一符号的载流子，或为正，或为负，不会同时产生两种载流子。如果在探测器上加电场，则流过探测器的电流将随载流子数量的变化而变化，称为光电导效应。如果光子在 p-n 结附近产生空穴-电子对，结间的电场就使两类载流子分开，而产生光电压，称为光生伏特效应。光生伏特型的探测器不需要外加偏压，因为 p-n 结已提供了偏压。当电子-空穴对在半导体表面附近形成时，它们力图向深处扩展，以重新建立电中性。如果在这一过程中加上强磁场，就使两种载流子分开而产生光电压，称为光电磁效应。利用不同物理效应可设计出不同类型的光子探测器。

光子探测器利用的是光子与材料的内光电效应，探测率一般说来比热探测器要大 1 至 2 个数量级，而且响应时间小得多，为微秒或纳秒级，所以，光子探测器适合用于快速、高灵敏度的探测。光子探测器的光谱响应特性与热探测器完全不同，通常只在一个很窄的波段范围内有响应，一般需要制冷至较低温度才能正常工作。

红外技术是伴随红外探测器的发展而发展的。早在 1800 年，F·W·赫歇尔发现红外辐射时使用的是最原始的热敏型红外探测器<sup>[8]</sup>——水银温度计。而温差电偶的热敏探测器、测辐射热计等的研制要追溯到 1830 年以后。总体来说 1940 年以前，热敏型探测器在研制成的红外探测器中占据主要的地位。

40 年代初，红外光子型探测器问世，最具代表的是性能优良、结构牢靠的硫化铅红外探测器。50 年代，随着半导体物理学的发展，光电型红外探测器快速地发展起来。到 60 年初期，在 1~3、3~5 和 8~13 微米这三个重要的大气窗口都有了典型的性能优良的红外探测器<sup>[9]</sup>。

60 年代以前探测器多为单元扫描成像，不仅灵敏度低，而且二维扫描系统结构复杂笨重。伴随着固体物理、光学、电子学等新学科和精密机械、微型致冷器等新技术的发展，红外探测器产品也不断更新换代。而半导体精密光刻技术使探

测器技术由单元向第一代探测器——多元线列探测器发展；硅集成电路技术使光敏元和硅读出电路大面阵耦合成为可能，诞生了第二代探测器——大规模红外焦平面阵列，Z平面和灵巧型智能探测器等新品种也逐渐问世，此项技术同时还诱导产生了非制冷焦平面阵列，使热探测器重新受到人们的重视和研究；先进的薄膜材料生长技术如磁控溅射、分子束外延(MBE)、金属有机化学汽相淀积(MOCVD)和液相外延等技术可重复、精密控制生长大面积厚度均匀的薄膜材料，这样，大规模红外焦平面阵列的制作成为可能，这也是量子阱探测器出现的前提；为了提高探测器的性能，要求开发出廉价的微型制冷机，制冷技术的发展又反过来使探测器的研制和应用不断前进。

20世纪60年代中后期起，以红外探测器和系统为代表的红外技术表现出了以下几个发展趋势：

1.对于 $1\sim14\mu\text{m}$ 这个波段，红外探测器结构从单元向多元发展，从多元向焦平面阵列发展。单元探测器是最早使用的红外探测器，后来多元线列探测器的出现则是为了提高探测器的灵敏度和分辨率的需要。当某一物体发出能被探测的红外线时，多元线列探测器依次对它进行扫描，可获得目标的一维分布，而且它输出的信噪比比单元结构的探测器高 $\sqrt{n}$ 倍( $n$ 为元数)。这种多元线列结构的红外探测系统，一般应用在飞机或者是卫星遥感平台上，这时，为了获得目标辐射的分布图像，一般通过控制平台的前进运动垂直于线列作为第二维来实现。后来，随着硅电荷耦合元件的发明，焦平面阵列结构开始出现，对应的系统能完成从点探测到目标热成像的飞跃。红外热成像仪能将目标发出的不可见红外辐射转变为可见的热图像，热图像的上面的不同颜色代表被测物体的不同温度，这种设备非常有发展前景，是今后夜视仪的发展方向，它舍去了复杂而笨重的光机扫描结构，改用焦平面阵列。近二三十年来，在焦平面阵列结构具有代表性的碲镉汞(HgCdTe)探测器<sup>[10]</sup>面阵不断发展，到21世纪初包含的单元就已经突破百万个；

2.红外探测器的工作波段从近红外逐渐向远红外发展。最初，一般红外探测器的工作波段在近红外，随着需求的不断提高，近红外已经不能满足，于是出现了中红外、远红外波段或者多波段复合的探测器。例如，很多国内外的火焰报警器为了提高报警的准确度，减少误报率，或者为了使报警器对发射不同波段的光辐射的危险情况都能迅速地响应，采用了多波段复合探测技术。

3.红外探测器向轻小型化、非致冷、集成式和大面阵方向发展。轻小型化是为了便于携带和装备，低温制冷以后，能提高探测的灵敏度，增大输出信号的信噪比，但是结构会变得复杂，因此轻小型化和非制冷是有矛盾的，很难兼顾，高效

小型制冷器是今后研究的重点。当然，能够研发出无需制冷的红外探测器是最理想的，这样不仅可以减少整个探测系统的成本，也便于安装和推广。

非制冷型红外焦平面阵列技术是以美国为中心于 70 年代开始开发的。非制冷焦平面阵列省去了昂贵的低温制冷系统和复杂的扫描装置，可靠性大大提高、维护简单、工作寿命延长。为了弥补非致冷带来的探测器的灵敏度比制冷后要小 1 个量级以上的缺点，采用焦平面阵列进行补偿，即便灵敏度略差也有广泛的应用领域，特别是对监视与夜视而言已经足够。红外焦平面阵列探测器可使武器系统独立完成搜索、跟踪识别目标<sup>[11]</sup>，因此，它已成为新一代精确制导武器探测器件的发展方向。美国在焦平面凝视红外探测器的研究与应用上，处于世界领先地位。

### 1.1.3 红外探测系统

红外探测系统一般由红外光学系统、红外探测器、信号放大和处理、显示记录系统等组成，其工作原理如图 1-1 所示：

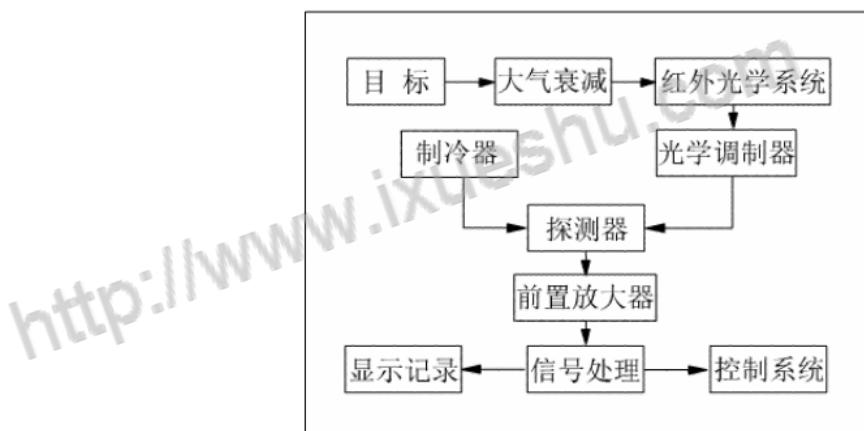


图 1-1 红外系统工作原理图

红外光学系统把目标的红外辐射集聚到红外探测器上，并以光谱和空间滤波的方式抑制背景干扰。红外光学系统的结构，一般可分为反射式、折射式和折反射式三种，后两种结构需采用具有良好红外光学性能的材料。红外探测器将集聚的辐射能转换成电信号。微弱的电信号经放大和处理后，输送给控制和跟踪执行机构或送往显示记录装置。红外探测器一般有光子探测器、热释电探测器、热敏探测器、电荷耦合器件和红外电真空器件等。有些探测器要在低温下工作，需采用致冷器。致冷器有辐射致冷器、热电致冷器和冷冻剂致冷器等。采用何种致冷器，需视系统结构、所用探测器类型和使用环境而定。置于红外探测器前的光学调制器，将目标辐射进行调制编码，以便从背景中提取目标信号或目标的空间位

置信息。前置放大器将探测器输出的微弱信号进行初级放大，并给探测器提供合适的偏置条件。它的噪声指数很低，从而使探测器的噪声有可能成为系统的极限噪声。信号处理系统把前置放大器输出的信号进一步放大和处理，从信号中提取控制装置或显示记录设备所需的信息。一般非成像系统视目标为点辐射源，相应的信号处理、显示记录系统比较简单。红外成像系统，通常需将目标红外辐射转换成黑白照片和假彩色照片或电视图像。这种图像不像可见光照相机所得的图像那样直观，它反映的是目标的辐射温度分布。

红外探测系统按工作原理，可分为主动式和被动式两类。主动式系统需自带红外光源照射目标；被动式系统则直接探测目标的红外辐射。后者是占主导地位的军用红外系统，如热成像系统、搜索跟踪系统、红外辐射计和警戒系统等。按信息提供方式，可分为成像和点源系统。按工作方式，还可分为扫描和非扫描系统，扫描系统又分为光机扫描和电子扫描系统。

为了适应更多的应用需求，红外探测系统也从单一波段向多波段发展。在  $1\sim 3$ 、 $3\sim 5$  和  $8\sim 13\mu\text{m}$  这三个大气窗口波段内，红外探测系统如能获取两个或多个波段上的目标辐射信号，就能降低虚警和误报几率，系统就更精确、更可靠。目前，国内外的火焰探测报警系统多采用双波段探测的技术。

#### 1.1.4 红外技术的应用

最初红外技术的发展，源于第二次世界大战的刺激。红外技术的军事敏感性，决定了它和战争的关系密切。红外技术在军事上的应用曾经占据了大部分比例，随着民用需求的急剧增长，这个比例在不断缩小。美国在全球的红外技术市场占据最大的份额，而我国在这方面技术还比较落后，很多设备如红外热成像仪自产严重不足。随着军事和民用对红外技术的要求越来越高，红外技术也在不断向前发展。

在民用上，红外技术在工业生产、质量检测、交通运输、科学研究、安全报警、医疗保健、农作物评估、病虫害防治等方面有着广泛的应用前景。对于一些一般性的非成像技术应用，比如测温仪、分光计、入侵报警器和防火系统等产品，已经形成了稳定的商品市场，当然并不意味着这类产品不需要改进。而红外成像技术及其它红外高新技术的民用商品市场，尚大有潜力待开发。对此，一般认为红外成像技术最具潜力的民用市场包括电力、监测、民航、火车、汽车、环境分析、气象预报等，应用范围极其广泛。在 1995 年的红外热成像市场中，红外焦平

面列阵(IRFPA)成像仪已占主导地位。IRFPA 成像仪所以能迅速取代扫描成像仪的地位，其优势是明显的：第一，由于 IRFPA 成像仪省去了高成本、高功耗的扫描部件，因而其体积、重量和功耗更小；第二，近几年红外焦平面列阵性能有进一步提高，成本也明显降低；第三，供 IRFPA 成像仪使用的探测器制冷器的便携性和可靠性更高了；最后，也是最主要的，是 IRFPA 成像仪的成本一般并不比扫描成像仪高，在某些应用领域甚至更低。这里更值得研制人员注意的是非制冷型 IRFPA 成像仪已进入商品市场，几乎所有的热成像仪制造厂商都看准了供汽车驾驶员夜间使用的非制冷型产品，其广阔的市场潜力是不言而喻的。

红外辐射在 1800 年就被发现，并开始被人们研究，而后在第二次世界大战期间被广泛的应用在军事领域，从那时的应用可以看到现代红外武器的一些雏形。战后，以美、英为首的军事强国大力发展军事红外技术。越南战争期间，美国的机载红外前视系统被大量投入使用，越战后，英、法、西德等国也给陆海空三军装备了红外前视系统。最近二三十年来，第二和三代红外探测系统的研究和应用呈明显的上升趋势。可以说，红外技术的发展和应用水平已经变成了一个国家军事装备水平现代化的重要标志之一<sup>[12]</sup>。在军事上，红外技术主要有以下几种应用<sup>[13]</sup>：

第一，红外夜视，它利用光电转换技术来实现夜间观察，把目标发出的红外线转换为可见光，使人、动物、坦克、车辆等能被清晰地看见，且不受烟雾、树木等障碍物的影响；

第二，红外制导，它利用红外探测器捕获和跟踪目标辐射来实现寻的制导，飞机坦克等目标在移动时会因为自身的动力装置而辐射出大量的红外线，红外制导导弹前端的红外探测器能接收这些红外线信号，通过信号处理电路产生控制信号，然后导引它飞向目标；

第三，红外侦察，它能远距离及时监测战场上的敌情，集防卫和进攻于一体，很多预警飞机均采用了红外侦察技术获取信息。美国的“天基红外系统”作为一项典型的弹道导弹预警系统计划，利用红外侦察提高预警能力和防御能力。红外侦察还能识别战场上的伪装目标，降低打击的盲目性，提高准确率<sup>[14]</sup>。

第四，红外雷达，这种新型红外雷达同时具有搜索、跟踪、测距等多种功能，可达超高精度，可警戒来自海陆空的目标，配合武器系统可进行攻击和防御；

第五，红外通信，利用红外辐射来传递数据，类似无线电通信，但是传输距离一般较短，多用于局域网，保密性高，不受无线电干扰；

第六，红外隐身，它通过降低或改变目标的红外辐射特征，实现对目标的低

可探测性，这样飞机坦克或者投射出的武器不容易被发现，从而达到攻击的目的。

## 1.2 PbS 红外探测器

对于各种红外波段，都可以做出合适的探测器，但大量使用的还是在军事上用作远距离探测的三个“大气窗口”( $1\sim2.5\mu\text{m}$ ,  $3\sim5\mu\text{m}$ ,  $8\sim14\mu\text{m}$ )的探测器，目前分别以 PbS、InSb、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  三种红外探测器为主<sup>[15]</sup>。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  探测器的响应波长随  $x$  之值而变，也可以制成响应  $1\sim2.5\mu\text{m}$  和  $3\sim5\mu\text{m}$  两个波段的探测器，但它制作成本较高，不能取代 PbS 和 InSb 探测器。在这三个“大气窗口”响应的探测器材料，因为响应的波长很大，要求材料禁带宽度要小，而在室温下，热激发也会导致载流子发生跃迁而参与导电，这时就需要对探测器采取致冷措施。当响应波段在  $3\mu\text{m}$  以下，光电导探测器可以不制冷，响应波段越长，要求制冷达到的温度越低，对于响应波段在  $3\sim8\mu\text{m}$  的，要求约  $77\text{K}$  的中等致冷，响应波段在  $8\mu\text{m}$  以上的，要求致冷到绝对温度几度左右。

PbS 探测器是典型的本征红外光电导探测器，一般采用 PbS 化合物半导体材料制成的薄膜封装而成。它工作在近红外波段 ( $1\sim3\mu\text{m}$ )，工作的环境温度增加后，其光谱响应向长波方向移动。PbS 红外探测器响应波段相对来说比较小，即使在室温下工作也有良好的灵敏度，所以可以不制冷，且 PbS 光电导探测器具有很高的阻抗，可以与 CMOS 信号处理电路互连，便于制成阵列成品，因此 PbS 探测器在军事和民用领域用途广泛，具有不可替代的作用。

### 1.2.1 概述

PbS 是一种直接跃迁的IV-VI族窄带化合物半导体材料，室温下其禁带宽度为  $0.41\text{eV}$  (对应长波限  $\lambda_0=2.952\mu\text{m}$ )，具有较大的激子玻尔半径 ( $18\text{nm}$ )<sup>[16]</sup>，常温常压下晶格常数为  $5.935\text{nm}$ ，属于 NaCl 型面心立方结构，晶格为 Pb 和 S 组成的面心立方子晶格相互套构而成，其配位数为 6，其惯用元胞如图 1-2 所示，它共包含 4 个 PbS 基元。

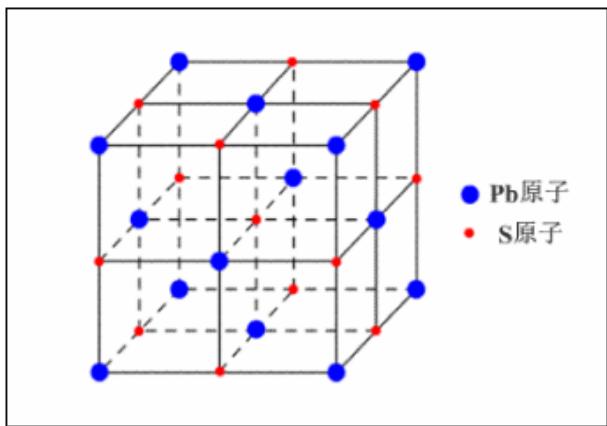


图 1-2 硫化铅 (PbS) 晶体结构

以 PbS 多晶薄膜制作成近红外探测器，这类器件主要利用了 PbS 的本征光电导效应。PbS 探测器具有高的灵敏度和探测率，制造工艺简单易操作，可做成单元、多元与镶嵌阵列结构，室温下与致冷条件下均能正常工作，工作温度最大可达到 60℃。室温下工作的 PbS 探测器能在波长为  $1.0\sim3.5\mu\text{m}$  之间响应， $2.1\mu\text{m}$  处的光谱响应率最大，峰值探测率可达到  $1.5\times10^{11}\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ 。

PbS 的禁带宽度很窄，在室温下，一旦发生热激发，大量载流子会发生跃迁参与导电，这会降低 PbS 对红外辐射的灵敏度。因为热激发产生的载流子在光照前已经降低了势垒高度，被陷在势垒里的载流子数目大大减少，探测器所处的环境温度愈高，接受红外辐射势垒降低再释放的载流子就少了，电导的变化就不明显，灵敏度就低；反之，电导的变化就很明显，灵敏度就高。这就是为什么降低温度可以提高探测器的灵敏度。

制备 PbS 多晶光敏薄膜的方法有很多种，主要有化学浴沉积法，电沉积法<sup>[17]</sup>，紫外线照射法，微波辅助加热法，电化学法<sup>[18]</sup>等，其中化学浴沉积法 (CBD)<sup>[19-23]</sup> 相比其他方法而言，所需设备简单，成本低廉，操控性好，能够沉积出大面积质量均匀的薄膜，且薄膜结晶良好，为择优取向 (200) 的立方结构<sup>[24]</sup>，近年来吸引了越来越多的研究小组参与其研究。

## 1.2.2 国内外研究动态

PbS 探测器是在二次大战期间由德国发展起来的，20 世纪 50 年代中期，科学家就利用高灵敏度的硫化铅红外探测器成功研制了红外制导的空空导弹，并在战场上广泛应用<sup>[25]</sup>。近半个多世纪以来，以 PbS 红外探测器为代表的这类光电探测器，随着在军事探测，特别是在导弹预警卫星系统中的广泛应用<sup>[26]</sup>，已验证了其

性能优良，结构也从单元发展到多元，从多元发展到了焦平面阵列，最近正向着高可靠性、高灵敏度、微型化、集成化和低成本、可批量生产方向发展，这就要求 PbS 薄膜具有很好的均匀性。因此，PbS 薄膜的制备工艺也在快速的发展。

近年来国内外很多研究机构和个人从高质量、高性能 PbS 薄膜这个需求着手，用许多新颖的制备方法制备出了性能优良的 PbS 薄膜。2000 年古巴的 E.M.Larramendi 等人用 CBD 法在玻璃基片上沉积了 PbS 薄膜，同时发现加入 Br<sup>-</sup> 离子到沉积溶液中会影响薄膜的表面形貌，进一步影响 PbS 薄膜的光电性能，光敏性能在平均颗粒尺寸 0.9um 时达到最佳<sup>[20]</sup>。2001 年日本的 Tsukasa Torimoto 等人利用电化学原子层外延的方法，在 Au(111) 基片上制备 PbS 薄膜，测试表明 PbS 薄膜为立方岩盐型晶体结构，具有原子量级的平整度，其 (200) 晶面平行于基片表面<sup>[27]</sup>。2001 年埃及的 S.M. Salim 等人利用 CBD 法，在玻璃基片上得到 p 型电导的硫化铅薄膜，并研究了薄膜的微结构<sup>[28]</sup>。2002 年立陶宛 J. Puišo 的等人在室温和常压下利用连续离子层吸附反应(SILAR) 在 Si 基片上制备硫化铅薄膜，对薄膜的晶型、晶粒尺寸、微结构、粗糙度与原子组成进行了详细研究<sup>[29]</sup>。2004 年印度的 Rakesh K. Joshi 等人利用 CBD 在玻璃、SiO<sub>2</sub>、Si 基片上制备 PbS 纳米薄膜，发现随晶粒尺寸的减小，薄膜的光学带隙增大<sup>[22]</sup>。2007 年，我国空空导弹研究院光电器件研究所司俊杰等人用联氨法制备的 PbS 薄膜，通过优化沉淀、敏化过程，改善了 PbS 薄膜成分和形貌的均匀性，由改进后的薄膜所制备的光导 PbS 探测器，在大尺度 (25mm) 光敏元尺寸下，光电响应的不均匀度由改进前的±50% 减小为±25%<sup>[30]</sup>。

当前，中国的红外技术仍在缓慢发展中。国内红外探测器不仅产品品种少，而且结构简单，比较高端的核心产品如非制冷焦平面阵列等器件，多从国外购买，严重地制约了国内红外市场的发展。早在 1953 年，中科院的汤定元院士就对 PbS 红外探测器进行了研究<sup>[31]</sup>，并取得了一些成果，但由于该技术的敏感性，近年来仅有少数厂家能生产 PbS 红外探测器，且总体制造工艺比较落后，生产线老化，技术水平较低，研究进展缓慢，远远不能满足现代军事国防的需求<sup>[32]</sup>。

鉴于 PbS 探测器在军民两用上的重要作用，国内对其需求量日渐扩大，带动红外探测器更进一步的发展<sup>[33]</sup>。因此，研制一套切实有效的制备高性能 PbS 光敏薄膜的生产工艺，制作具有自主知识产权的 PbS 红外探测器，设计实用的能投入民用和军用的红外探测系统，实现该领域的技术突破迫在眉睫，这样才能进一步提高我军的军事防御能力和整体作战能力，为未来打赢现代高技术局部战争打下坚实的基础。

### 1.3 本论文的技术路线及实施方案

本论文拟采取以下方案：基片采用普通玻璃基片，制备 PbS 薄膜采取化学浴沉积（CBD）法。

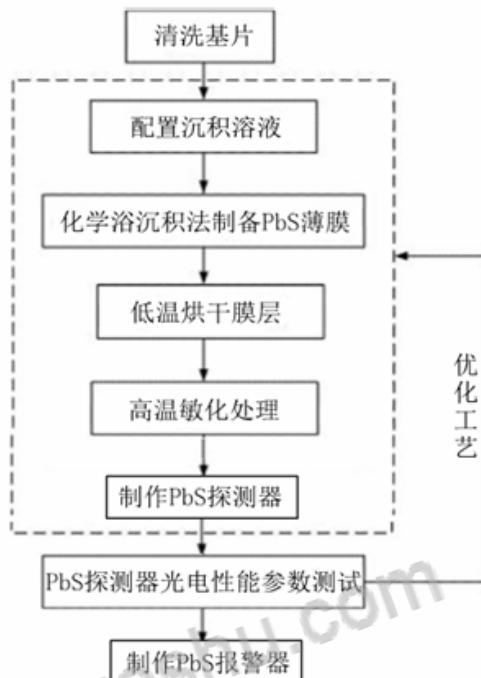


图 1-3 PbS 火焰报警器的制作工艺流程图

首先用 CBD 法在玻璃基片上制备出光电性能优良的 PbS 多晶薄膜，探讨其微结构和光电性能以及它们之间的联系；将 PbS 薄膜在适当温度敏化后切割成具有一定光敏面积的光敏元，封装制作成 PbS 探测器，并测试探测器的主要性能参数；设计出适合在近红外波段探测的 PbS 探测器信号处理电路，制作实用的 PbS 火焰报警器原型产品。如图 1-3 所示，在制作 PbS 火焰报警器的过程中，不断改变制备 PbS 光敏薄膜的工艺，找出优化工艺获得最佳的光电性能是整个论文的基础。

## 第二章 PbS 薄膜的制备和表征

这里先介绍实验室 CBD 法制备 PbS 薄膜的具体工艺，然后主要用 XRD、SEM 等常用分析方法表征 PbS 多晶光敏薄膜的晶体结构、微观表面形貌和成分。

### 2.1 PbS 薄膜的制备

实验室制备 PbS 光敏薄膜的方法比较多，总体来说分为真空蒸发法及化学沉淀法，而在这两种方法中，又有很多不同的工艺过程。在本论文中，采用的是化学浴沉积法（CBD），这种方法的优点是设备和工艺比较简单，操控性好，而且能大面积地制备薄膜。

#### 2.1.1 基片的清洗、干燥

实验室 CBD 法制备 PbS 多晶薄膜采用的基片是普通玻璃，先将整块玻璃基片切割成规格是  $27\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  的细长条状基片。基片的清洁不仅影响薄膜的附着性，还影响薄膜的光敏性等光电性能，因此必须严格清洗。

一般的清洗过程如下：先用洗洁剂清洗，绸子擦洗基片表面，自来水冲洗干净；然后将基片浸泡在重铬酸钾和浓硫酸混合溶液（见表 2-1）中，浸泡时间为 2 小时以上，去离子水清洗干净；再在丙酮溶液中超声清洗基片两次，每次 10min 以上；最后在乙醇溶液中超声清洗基片两次，每次 10min 以上。基片清洗完毕后，置于 80℃ 干燥箱中使其完全干燥。

表2-1 CBD法制备PbS薄膜的主要药品

所需药品	化学式	用途
硝酸铅	$Pb(NO_3)_2$	反应物，提供铅源
氢氧化钠	$NaOH$	反应物，提供碱性环境
硫脲	$SC(NH_2)_2$	反应物，提供硫源
无水乙醇	$CH_3CH_2OH$	有机溶剂，超声清洗基片
丙酮	$CH_3COCH_3$	有机溶剂，超声清洗基片
浓硫酸、重铬酸钾	$H_2SO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$	强氧化剂，清洗基片和器皿

## 2.1.2 反应液的配置

实验室制备 PbS 光敏薄膜，主要反应物为  $Pb(NO_3)_2$ 、 $NaOH$  和  $SC(NH_2)_2$ ，其中  $Pb(NO_3)_2$  提供 Pb 源， $SC(NH_2)_2$  提供 S 源，碱性环境由  $NaOH$  提供。

按 3: 1: 1 的摩尔比分别称取  $Pb(NO_3)_2$ 、 $NaOH$  和  $SC(NH_2)_2$  三种物质，用来配置沉积溶液。这里需要注意的是， $Pb(NO_3)_2$  和  $SC(NH_2)_2$  均有毒性，接触和吸入人体会对健康有损害，建议操作人员佩戴防毒口罩，戴防护眼镜，穿胶布防毒衣，戴橡胶手套等。

实验证明，溶液的均匀性、稳定性、pH 值等因素直接关系到是否能够制备出大面积而且均匀性良好的薄膜，因此，要尽量控制好溶液的均匀性（可考虑搅拌）、稳定性（采用密闭静置），添加适当浓度的  $NaOH$  溶液来沉积 PbS 薄膜。同时，因为药品的毒性，整个操作过程必须在通风橱中进行。以下是具体步骤：

1. 将称取好的三种反应物分别置于三个 100ml 烧杯中，加入适量的去离子水，分别使  $Pb(NO_3)_2$ 、 $NaOH$  和  $SC(NH_2)_2$  溶液的体积为 30ml, 20ml, 30ml，充分搅拌使其溶解，放入 30℃ 烘箱里面加热；
2. 将  $NaOH$  溶液缓慢的加入到  $Pb(NO_3)_2$  溶液中，搅拌均匀，使其充分反应；
3. 静置上述反应液，待溶液上层变澄清后，取上层所有的澄清液，用玻璃棒缓慢引流至  $SC(NH_2)_2$  溶液中，并搅拌均匀；
4. 加入适量去离子水到最后的反应液中，使整个沉积液体积大约为 100ml。

## 2.1.3 PbS 薄膜的沉积

制备薄膜的主要实验装置为恒温磁力搅拌仪。表 2-2 列出了制备 PbS 光敏薄膜的整个实验过程所需要的主要仪器。

表2-2 CBD法制备PbS薄膜的主要仪器

仪器	型号	数量	用途
恒温磁力搅拌仪	HW型	1	提供恒温环境
电热恒温干燥箱	PHG-9146A型	1	烘干基片和薄膜
天平	DT200A型	1	称取药品
箱式电阻炉	RTX-3-9型	1	敏化处理薄膜

实验时为了盛取和搅拌溶液，还需烧杯、玻璃棒、量筒若干，另需一只水银温度计测温。大烧杯置于恒温磁力搅拌仪加热环中，提供恒温水浴环境，这样就

保证了沉积液受热的均匀性，同时为了很方便的监控沉积温度，将温度计插入热水浴中，如图 2-1 所示。

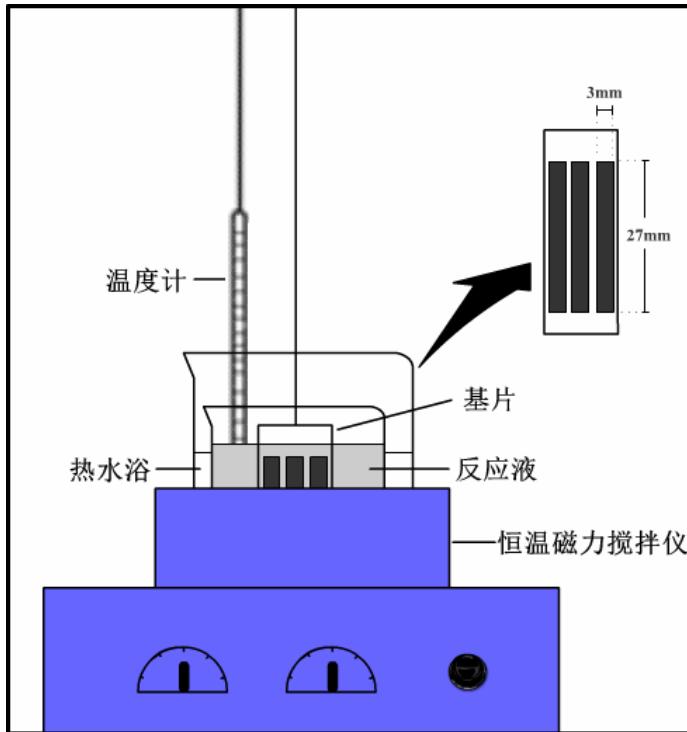


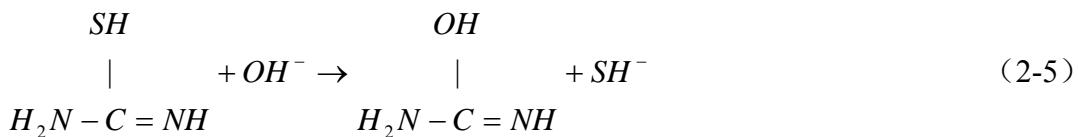
图 2-1 实验室 CBD 法制备 PbS 薄膜的装置示意图

调节加热功率的大小，待热水浴的温度保持为 30℃时，将细长条状的玻璃基片粘在透明胶带上，再将粘好的玻璃基片垂直浸入沉积液中。因为在通风橱中，热水浴的温度会有一定的波动，反应液也会不断蒸发，所以为了保持反应液的稳定性，我们将整套反应装置置于通风橱的密闭环境里面。沉积 60min 后，将胶带取出（示意图见图 2-1 右上角），取下细长条状的玻璃基片，用蒸馏水冲洗干净，放置于无水乙醇溶液中超声 10~15min，然后将制得的薄膜低温烘干，即得所需的 PbS 光敏薄膜。

#### 2.1.4 CBD 法沉积 PbS 薄膜的原理

关于薄膜沉积的原理，有诸多解释，一般来说，以  $Pb(NO_3)_2$ 、 $NaOH$  和  $SC(NH_2)_2$  为原料，用化学浴沉积法制备 PbS 薄膜，其反应原理<sup>[34]</sup>如下：





从以上的反应式可以看出， $Pb(NO_3)_2$ 先和 $NaOH$ 反应生成络合物 $Na_4Pb(OH)_6$ ， $Na_4Pb(OH)_6$ 再电离出 $HPbO_2^-$ ，与 $SH^-$ 反应生成 $PbS$ 微粒，这些 $PbS$ 微粒在玻璃基片上先形成晶核，然后以这些核为中心生长，最后在基片上形成一层连续的薄膜。 $NaOH$ 的作用明显，它不但直接参与了反应，同时它电离出的 $OH^-$ 影响了溶液的pH值，进一步影响了沉积过程的速率，最终影响薄膜的微结构和光电性能。

## 2.1.5 PbS 薄膜的高温敏化处理以及敏化理论

实验证明，纯粹的 $PbS$ 薄膜，对外界红外辐射的响应很微弱，经过敏化后，才能用来制作具有高灵敏度性能的 $PbS$ 探测器件<sup>[35]</sup>。高温敏化不仅会改变 $PbS$ 薄膜的晶体结构、表面形貌等微结构，还强烈地影响着探测器的光电性能，如电阻率、光敏性等。

敏化主要有两种方式，一是在制备薄膜的过程中进行敏化，如在化学沉淀法过程中加入 $H_2O_2$ 或者反王水等氧化剂；二是制备薄膜之后将薄膜在氧或大气中加热氧化来达到敏化目的，也有采取激光敏化的<sup>[36]</sup>。无论采取哪种方法，早期实验证明，薄膜中氧的含量严重影响 $PbS$ 膜的光敏性能<sup>[37]</sup>，而氧被证明是最好的敏化剂。所以，在实验中希望在薄膜中引入氧来提高其对红外辐射的响应度。这里采用的敏化方法是：在空气气氛中将薄膜置于箱式电阻炉中，沉积有薄膜的一面朝上，保持热处理温度为T，热处理60min后待自然冷却后取出。选择不同的热处理温度，可以得到微结构和光电性能不同的 $PbS$ 薄膜。 $PbS$ 的熔点为1114℃，热处理温度越接近熔点，温度对 $PbS$ 薄膜结构的破坏越大，实践证明，热处理温度高于600℃，薄膜挥发严重，一般在600℃以下进行敏化。同样，热处理时间过长也

会导致薄膜性能变差或者挥发，实验证明热处理 60min 是比较合适的。

目前，关于 PbS 薄膜探测器的敏化理论<sup>[38]</sup>还存在争议，主要有两种比较合理的理论来解释 PbS 薄膜为什么敏化后存在良好的光敏性：

### 1. 势垒理论（少数载流子理论）

该理论模型认为，敏化前的 PbS 薄膜，在晶粒内部由于存在硫元素缺位而形成正电中心（施主），所以薄膜为 n 型。采用氧敏化处理后，氧元素扩散到 PbS 薄膜内的晶粒间，在晶粒间形成了“氧化层”，氧化层中过多的氧离子形成了负电中心（受主），所以氧化层为 p 型区，就这样，n 型晶粒间夹杂着 p 型氧化层，对整个薄膜来说，形成了交替相连的 n-p-n 势垒（如图 2-2）。根据半导体物理的知识，导带中只有能克服该势垒的载流子才能参与电导，于是能对电导有贡献的载流子数目很少，这就是为什么薄膜的暗电阻一般会很大。敏化程度的不同，导致了 p 型氧化层厚度也不同，主要分为以下三种情况：

(1)当氧化不足时，氧化层厚度很薄，这时 n 区之间的 p 型层断续不完整，势垒未完全形成；

(2)氧化合适，p 区和 n 区厚度大致相同，这时势垒完全形成；

(3)氧化过量，氧化层厚度太厚，这时 n 区过薄，薄膜变成 p 型材料，且 p 区之间的 n 型层断续不完整，势垒也未完全形成。

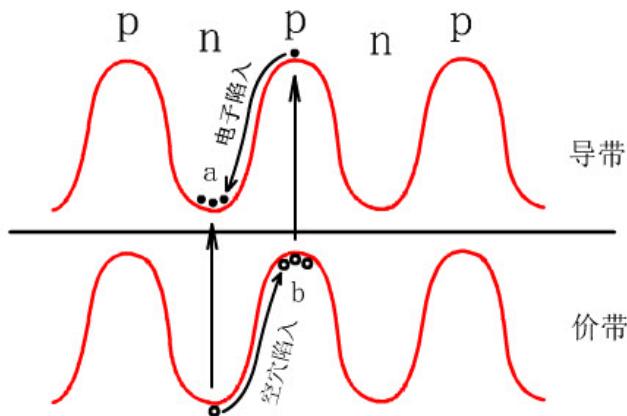


图 2-2 敏化后 PbS 薄膜的 n-p-n 势垒

在(1)这种情况下，电子是主要的自由载流子，它有足够的能量来克服未完全形成的势垒，因此薄膜为 n 型半导体材料。势垒理论认为，能够克服势垒的电子，其迁移率实质上与本征材料中电子的迁移率相同，势垒的作用，只是减少能够克服势垒而运动的电子的数量，即减少载流子的数目，势垒越高，流过薄膜的载流

子愈少。但在氧化量不足的情况下，总的来说，势垒高度较低，有较多的电子能克服势垒，因此，薄膜的暗电阻较小。随着氧化量的增加，势垒增高，能克服势垒运动的电子数目减少，薄膜的暗电阻增大。

在(2)情况下，空穴与电子同时导电， $p$  区中能克服势垒的空穴数与  $n$  区中能克服势垒的电子数目几乎相等。由于势垒已经完全成长，能够克服势垒的空穴与电子数将比情况(a)少得多，因此薄膜的暗电阻达到最大值。

在(3)情况中，自由载流子主要是空穴，它有足够的能量克服势垒高度，因而，实际上，薄膜为  $p$  型半导体材料，由于势垒也未完全成长，能克服势垒在薄膜中运动的空穴数较多，薄膜的暗电阻下降。

关于光电导机理，势垒理论认为，当合适的入射光照射 PbS 探测器时，PbS 薄膜的  $p$  型及  $n$  型区的电子空穴都会因本征激发而发生跃迁，电子和空穴会自动趋向能量较低的状态，所以薄膜内部电子倾向于集结在  $a$  区，而空穴倾向于集结在  $b$  区。电子和空穴的这一集结，在  $n$  型区和  $p$  型区之间形成一个局部电场，这个局部电场可以降低  $n-p-n$  势垒的高度。势垒高度降低后，能克服势垒的载流子数目增多，所以光照后探测器的电导率会增大。由此可见， $n-p-n$  势垒越高，光照前暗电阻越大，光照后光生载流子对降低势垒的影响也越大，所以，其响应度也越高。

### 薄膜的暗电导率

$$\sigma_D = \left( \frac{2}{h^3} \right) (2\pi m k T)^{3/2} \cdot q \cdot (\mu_h + \mu_e) \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \quad (2-7)$$

上式中， $h$  是普朗克常数， $m$  是电子质量， $k$  是玻尔兹曼常数， $q$  是电子电荷， $\mu_h$  和  $\mu_e$  分别是空穴和电子的迁移率， $T$  是绝对温度， $\Delta E_0$  是 PbS 在无光照时的禁带宽度。 $\ln \sigma_D$  与  $1/T$  的依赖关系为一条直线，直线斜率等于 PbS 的禁带宽度  $\Delta E_0$ 。

有光照时，势垒降低到  $\Delta E = \Delta E_0 - aN$ ， $N$  为因光照而产生的光生载流子数， $a$  为一比例常数， $N$  是正比于光照强度  $H$  的。则光照后的电导率

$$\sigma_L = \left( \frac{2}{h^3} \right) (2\pi m k T)^{3/2} \cdot q \cdot (\mu_h + \mu_e) \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \cdot e^{\frac{aN}{kT}} \quad (2-8)$$

必须注意到光生载流子数是与其寿命有着密切的关系，这一关系可由在稳定状态时，产生率必与其复合率相平衡得出

$$\frac{dN}{dt} = bH - \frac{N}{\tau} = 0 \quad (2-9)$$

上式中， $b$  是比例常数， $\tau$  为光生载流子对的寿命。当没有陷阱时，寿命即等于其弛豫过程的时间常数，由此得出

$$N = bH\tau \quad (2-10)$$

将这一关系式代入 (2-8) 式，得出

$$\sigma_L = \left( \frac{2}{h^3} \right) (2\pi n k T)^{3/2} \cdot q \cdot (\mu_h + \mu_e) \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} \cdot e^{\frac{abH\tau}{KT}} \quad (2-11)$$

需要注意的是，(2-11) 式中时间常数  $\tau$  与光照强度  $H$  的有一定的依赖关系，一般定性地讲，随着  $H$  的增加降低了势垒的高度  $\Delta E$ ，增加了能够克服势垒的载流子数，这样就使得复合率有所增加，而因时间常数减小，对不同的复合过程， $H\tau$  的乘积是不同的，从而所求得的  $\sigma_L$  亦将有不同的数值，这样，光电流与光照强度之间的依赖关系就有着不同的类型——亚线性、线性以及超线性。

## (2) 多数载流子理论

多数载流子理论模型认为，PbS 薄膜由微晶及晶粒间层所组成，微晶与晶粒间层之间有一势垒存在，未敏化前，由于 S 的缺位，薄膜为 n 型，敏化过程中氧原子吸附在 PbS 微晶的表面和内部，费米能级下降（如图 2-3），薄膜变成 p 型。氧受主是少数载流子，即电子的陷阱，吸收光后，PbS 薄膜产生本征激发，氧受主俘获电子，从而大大增长了多数载流子空穴的寿命，使光电导响应率获得提高。

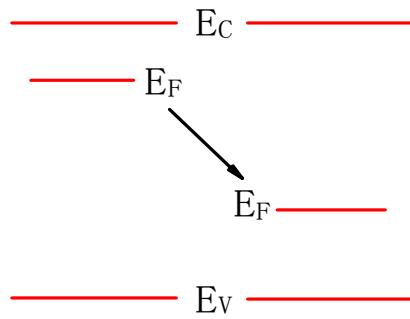


图 2-3 敏化前后 PbS 费米能级的变化

由于吸附在 PbS 微晶表面的氧原子很多，光照而产生的光生电子就有可能全部陷入。每一个氧原子有两个受主能级，一个在价带之下，另一个在禁带中间，大致略低于本征费米能级  $E_i$ 。多数载流子模型假定，在微晶之间有着表面势垒存

在。这一表面势垒的高度决定于微晶的大小，以及吸附氧原子的数目。这一势垒使得空穴的迁移率降低，因为亦影响到薄膜的电导率。

薄膜的灵敏度决定与空穴的寿命  $\tau_p$  与空穴数  $p$  的比值  $\tau_p / p$ ，随着吸附氧原子数的增加，增加了空穴数  $p$ ，因而薄膜逐渐由 n 型转变为 p 型。另一方面，随着吸附氧原子数的增加，增加了空穴的寿命  $\tau_p$ 。由此可见某一临界情况下，能使得  $\tau_p / p$  这一比值最大，此时即能获得最高的灵敏度。这就说明了为什么中等氧化程度下薄膜具有最高的灵敏度。

光生空穴浓度

$$\Delta p = f\tau_n \left( e^{-t/\tau_n} + \frac{3}{a} \frac{N_s - n_{s0}}{n_1 + n_0} e^{-t/\tau_s} \right) \quad (2-12)$$

$$\tau_s = [B(n_0 + n_1)]^{-1} \quad (2-13)$$

$$n_1 = N_c e^{-(E_c - E_s)/KT} \quad (2-14)$$

上式中， $n_{s0}$  是无光照时被填满的表面陷阱密度， $N_s$  是表面陷阱密度， $\tau_n$  是电子寿命， $a$  是微晶半径， $N_c$  是导带有效能级密度， $E_c$  是导带底能级， $E_s$  是陷阱能级， $n_0$  是无光照时电子浓度， $f$  是由于光照作用产生光生载流子的速率， $B$  是常数。

在低程度氧化时，微晶的费米能级  $E_F$  靠近导带，此时陷阱能级  $E_s$  在费米能级  $E_F$  以下，陷阱全部为电子所填满，故有  $N_s = n_{s0}$ ，故

$$\Delta p \cong f\tau_n e^{-t/\tau_n} \quad (2-15)$$

根据(2-15)式可以近似地认为：薄膜的时间常数将决定于  $\tau_n$ 。在薄膜未转变为 p 型以前，寿命  $\tau_n$  是随着费米能级  $E_F$  的下降一直增加，也就是说，随着氧化程度的增加，薄膜的时间常数也一直在增加。

随着氧化程度的再增加，费米能级  $E_F$  将继续下降，待其低于  $E_i$  时薄膜转变为 p 型， $E_F$  再下降，当其略低于  $E_s$  时，陷阱能级基本上都是空着的。此时， $n_{s0} = 0$ ，因为  $N_s$  极大，故 (2-12) 可写成

$$\Delta p \cong f\tau_n e^{-t/\tau_s} \quad (2-16)$$

根据 (2-16) 式我们大致认为：薄膜的时间常数取决于  $\tau_s$ 。从而见到，随着

氧化程度的增加， $E_F$  的下降一直增加，这使得  $n_0$  一直减小，从而使得时间常数一直增加。

## 2.1.6 PbS 薄膜的电极

PbS 探测器接收到外界红外辐射后，需要把光信号转换成电信号输出，因此必须在 PbS 薄膜上制作电极。利用真空蒸发镀膜法<sup>[39]</sup>在 PbS 薄膜上蒸镀金电极，如图 2-4 所示。

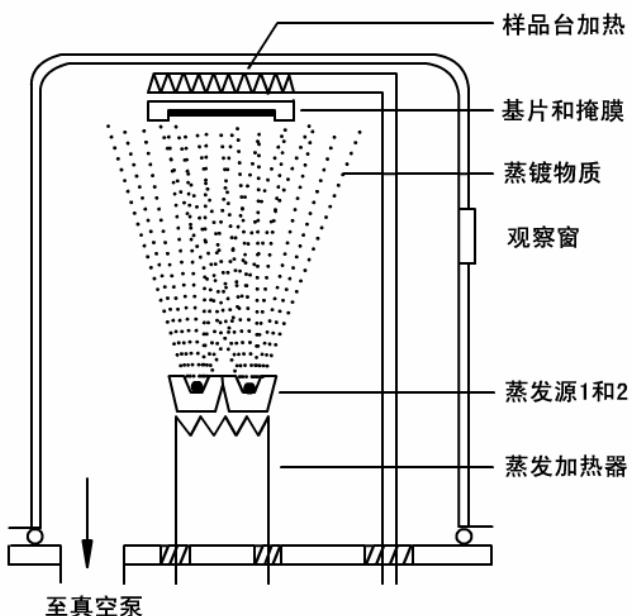


图2-4 真空蒸发镀膜示意图

通常情况下，为了使金电极的附着性更好，先在薄膜上蒸镀一薄层镍铬合金，然后再蒸上一层很薄的金。图中蒸发源 1 为通电加热丝，上面挂着镍铬合金细丝；蒸发源 2 为加热舟，盛放细小的金颗粒。进行蒸发蒸镀电极时，将基板和掩膜置于样品台加热，先开启低真空调节阀和机械泵对真空室抽取低真空，再开启高真空调节阀和扩散泵抽取高真空，待真空度达到要求后（约  $10^{-3}$  帕），先蒸发镍铬细丝，再蒸发金，最后会在基板上形成具有特殊图案的金电极，如图 2-5 所示。

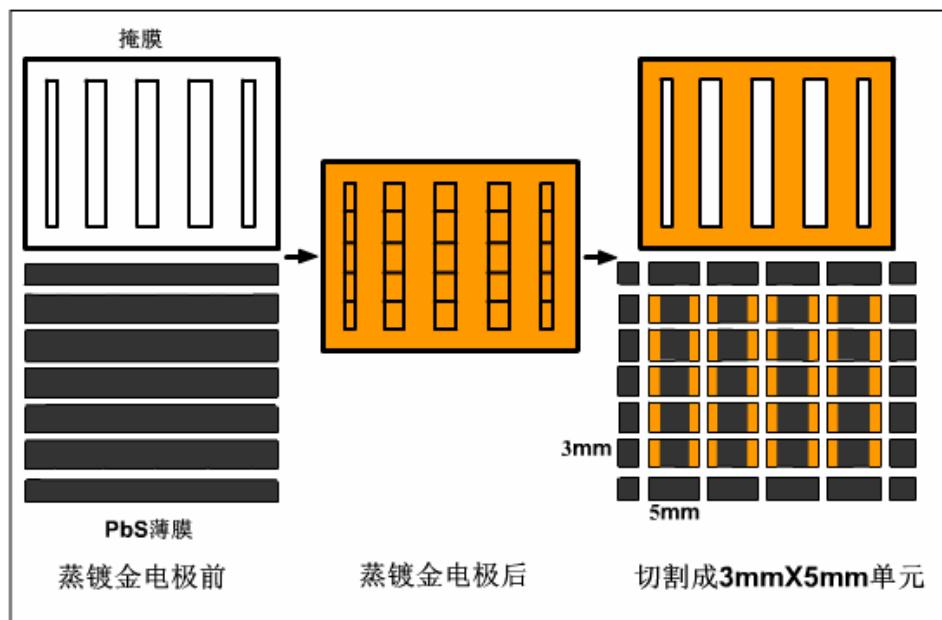


图2-5 玻璃基板上PbS薄膜金电极的形成过程

由上图中可以看出真空蒸镀金电极之后，再将样品切割成  $3\text{mm} \times 5\text{mm}$  的单元，如图 2-6 所示，每个单元两端为  $3\text{mm} \times 1\text{mm}$  的金电极，用于输出电信号，中间为  $3\text{mm} \times 3\text{mm}$  大小的 PbS 薄膜光敏面，用于接收外界红外辐射，而这样的一个单元就是制作 PbS 探测器的核心部分。

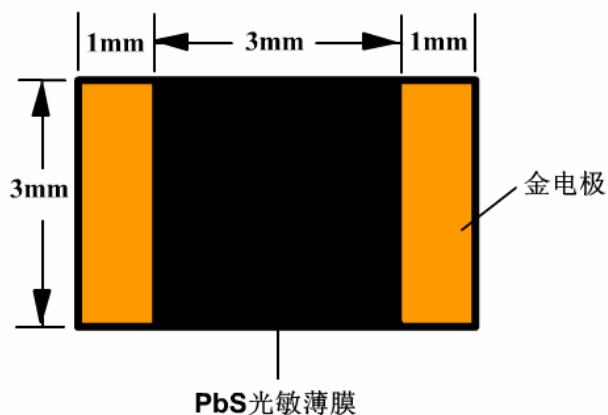


图2-6 PbS光敏薄膜电极示意图

## 2. 2 PbS 薄膜的表征

### 2. 2. 1 X 射线衍射分析

X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)分析，是指通过对材料进行 X 射线衍射，

分析其衍射图谱，获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信息的研究手段<sup>[40]</sup>。

当 X 射线以掠角  $\theta$ (入射角的余角)入射到某一点阵平面间距为  $d$  的原子面上时，在符合布喇格定律  $2dsin\theta=n\lambda$  的条件下，将在反射方向上得到因叠加而加强的衍射线。布喇格定律简洁直观地表达了衍射所必须满足的条件。当 X 射线波长  $\lambda$  已知时(选用固定波长的特征 X 射线)，采用细粉末或细粒多晶体的薄膜样品，可从一堆任意取向的晶体中，从每一  $\theta$  角符合布喇格条件的反射面得到反射，测出  $\theta$  后，利用布喇格公式即可确定点阵平面间距、晶胞大小和类型；根据衍射线的强度还可进一步确定晶胞内原子的排布。这便是 X 射线结构分析中的粉末法或德拜—谢乐(Debye—Scherrer)法的理论基础<sup>[41]</sup>。

X 射线衍射主要用来分析 PbS 薄膜的结晶状况、取向等，用英国 Bede 公司生产的 Bede D1 型多功能高分辨 X 射线衍射仪(X 射线为 Cu 的  $K\alpha$  射线， $\lambda=1.54056\text{\AA}$ )来检测薄膜，分析的主要内容是薄膜的结晶状况、取向等，扫描方式采用  $0\sim 20$  方式，范围在  $20^\circ\sim 60^\circ$ <sup>[42]</sup>。

## 2. 2. 2 扫描电子显微镜分析

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)<sup>[43]</sup>用来观察薄膜的表面结构，其工作原理是用一束极细的电子束扫描样品，在样品表面激发出次级电子，次级电子的多少与电子束入射角有关，也就是说与样品的表面结构有关，次级电子由探测体收集，并在那里被闪烁器转变为光信号，再经光电倍增管和放大器转变为电信号来控制荧光屏上电子束的强度，显示出与电子束同步的扫描图像。图像为立体形象，反映了薄膜的表面结构<sup>[44]</sup>。

扫描电子显微镜主要用来分析 PbS 薄膜的微观表面形貌、晶粒大小和成分等，用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6490lv 型扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌<sup>[42]</sup>，同时利用该扫描电子显微镜的附件，美国 EDAX 公司的 EDS 探测器来对薄膜的微区成分、元素的面分布进行分析。

## 第三章 PbS 探测器的制作和主要性能参数测试方法

### 3.1 PbS 探测器的制作

PbS 光敏薄膜蒸镀上金电极后，保持光敏面为  $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ ，选用 TO-5 型晶体管外壳进行封装。TO 管座为封装 PbS 光敏薄膜提供了机械基础，同时管脚可使电信号便于输出。PbS 探测器等光学元件特别容易受到环境的破坏，尤其是湿度，可致使该元件迅速腐蚀，导致整个器件出现故障，因此这些元件需要被提供可靠持久的保护。管帽则保证红外辐射信号的顺利传输，这里选用直径为  $7.5\text{mm}$ ，厚度为  $0.4\text{mm}$  的蓝宝石材料作为窗口材料，该蓝宝石材料在  $0.20\sim 5.50\mu\text{m}$  波段内具有较好的透光性，对红外线透过率几乎不随温度而变化，约为 85%。

将沉积有 PbS 光敏薄膜的玻璃基板固定在管座两个管脚中央，从两端金电极分别焊接引线到管脚上，再将管帽粘接在管座上。TO 管座结合合适的管帽，可形成一个完全密封的密封件，为封装在内的元件提供持久可靠的保护，从而确保元件正常运行。这样就制作成了一个 PbS 探测器，如图 3-1 所示。

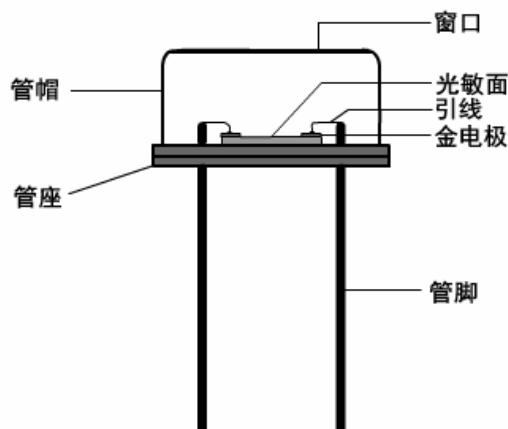


图 3-1 PbS 探测器结构示意图

这里需要注意的问题有：

- 1.为了便于焊接，引线最好选用细金丝或者细铜丝，铝丝因其不易和金电极互熔，会导致焊接不牢固，所以不采用；
- 2.焊接过程中不要损坏 PbS 光敏面；
- 3.防止虚焊；
- 4.最好采取真一封装。

### 3. 2 PbS 探测器的主要性能参数测试方法

PbS 探测器的主要性能参数一般从电阻、I-V 特性、响应时间、光照响应特性、光谱响应特性、电阻温度特性、温度冲击特性、响应度和探测率这几个方面来反映，这些性能参数从不同角度反映了 PbS 探测器的光电性能。

#### 3. 2. 1 PbS 探测器的电阻测试

假设 PbS 薄膜的电极和引线之间是欧姆接触，因为金属电极和引线的电阻很小，相对薄膜电阻来说可以忽略，所以 PbS 探测器的电阻主要是指 PbS 薄膜的方阻。

薄膜的电阻值  $R = \rho \cdot l / S = \rho \cdot l / (d \cdot w) = (\rho / d) \cdot (l / w)$ ，当长  $l$  和宽  $w$  相等时，电阻  $R = R_s = \rho / d$ ，这个时候电阻称为薄膜的方阻（单位为  $\Omega/\square$ ）。PbS 薄膜在未加任何外界辐射时的阻值称为暗电阻，一般说来，PbS 暗电阻很大，当其接收红外辐射后，阻值称为亮阻。通过计算不同探测器暗电阻与亮阻的比值，可以看出它们灵敏度谁高谁低，比值越大则灵敏度越高。

#### 3. 2. 2 PbS 探测器的 I-V 特性和响应时间测试

光电导探测器其实质为光敏电阻，加在探测器两端的电压  $V$  和流过探测器的电流  $I$  应符合欧姆定律  $V=R \cdot I$ 。当外加电场强度超过  $10^4$  伏/厘米（强辐射时），多数半导体的电压电流关系，就不再遵守欧姆定律了。在本论文中，I-V 特性和响应时间测试在弱辐射条件下进行，PbS 探测器的金电极和光敏面之间为欧姆接触，所以其 I-V 特性曲线中电压  $V$  随着电流  $I$  呈线性变化。

响应时间是用来描述 PbS 探测器对外界入射辐射响应的快慢程度，它的定义是当入射光辐射到 PbS 探测器光敏面后或入射光被遮断后，探测器的信号输出下降到某一稳定值或上升到某一稳定值这个阶段所花费的时间。其上升时间  $t_r$  定义为从最小的输出值到峰值的 63% 的时间，下降时间  $t_f$  为从峰值下降到峰值的 37% 的时间，响应时间  $\tau = t_r + t_f$ 。

采用国产 HZ-220V-250W 型红外线光源（其光谱辐射亮度<sup>[45]</sup>在波段 1.72~2.63μm 约为  $1 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ），光照条件下为光源距离样品 1.5 米，30°斜入射，分别进行有光照时的 I-V 曲线（光电流）、无光照时的 I-V 曲线（暗电流）的测试和响应时间特性，整个测试过程所用到的仪器是 X-Y 记录仪，其测试连接

图示意图如图 3-2 所示。

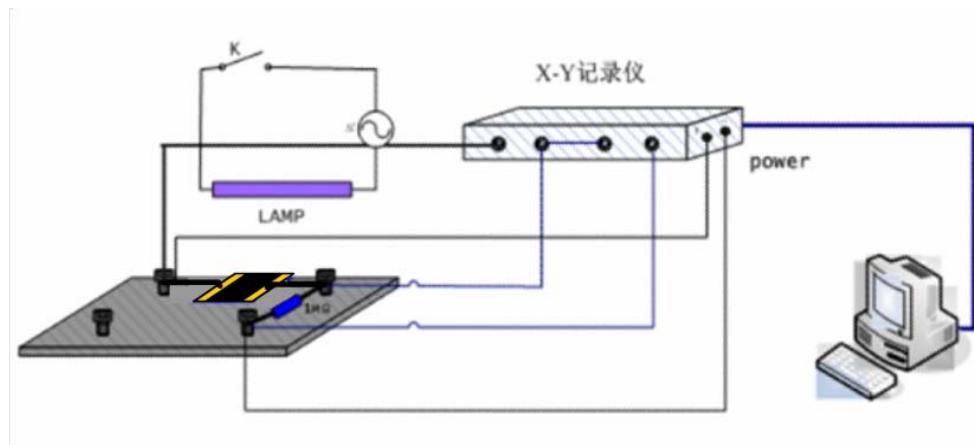


图 3-2 I-V 特性和响应时间测试示意图

I-V 特性测试原理如下：X-Y 记录仪按照上图中的连接方式记录的分别是薄膜和串联电阻的电压，串联电阻的电压除以其电阻值就代表了流过该电阻的电流，也就是流过薄膜的电流，所以当 X 轴记录薄膜电压  $V_X$ ，Y 轴记录串联电阻电压  $V_Y$  时，可以得到薄膜两端电压  $V$  和流过其的电流  $I$  的二维坐标图，连接起来即 I-V 曲线。

测试 I-V 特性时，首先用万用表把已经蒸镀上金电极的薄膜的电阻测出来，再选择一只阻值尽量和薄膜电阻接近的固定电阻与之串联；启动 X-Y 记录仪电源输出，在电脑上启动 X-Y 纪录软件，工作模式选择常规方式，设置输出方式为三角波，加在探测器和固定电阻两端的电压从-10V 变化至+10V；断开开关 K 测试无光照条件下的 I-V 特性；闭合开关 K，测试有光照条件下的 I-V 特性。

响应时间测试原理如下：探测器和固定电阻两端的电压保持为一定值，PbS 薄膜和串联电阻各分得一定电压，加光照后由于薄膜电阻值变小，重新分配电压，纵轴表示薄膜的分压的变化，横轴是时间，就能测出响应时间。

测试响应时间时，启动 X-Y 记录软件应选择走纸方式，设置探测器和固定电阻两端的电压保持为 10V，闭合开关 K，等分压重新分配稳定后，断开开关 K，重复 2~3 次。

注意：多次测量时，每一次在光电流后再测试暗电流，应等待 30 秒以上的时间。

### 3.2.3 光照响应特性测试

PbS 探测器的光照响应特性主要是测试在无红外辐射和有红外辐射的条件下，

该探测器的电阻的变化，即测试 PbS 探测器的暗阻和亮阻，如图 3-3 所示，测试时需将万用表调节至欧姆档。通过测试其阻值的变化可以算出 PbS 探测器的光电导灵敏度的大小。同样用国产 HZ-220V-250W 型红外线光源测试探测器的光照响应特性，光照响应特性用探测器的光电导灵敏度  $S = (\sigma_l - \sigma_d) / \sigma_d = (R_d - R_l) / R_l$  来衡量，光源距离探测器 1m 并垂直入射。

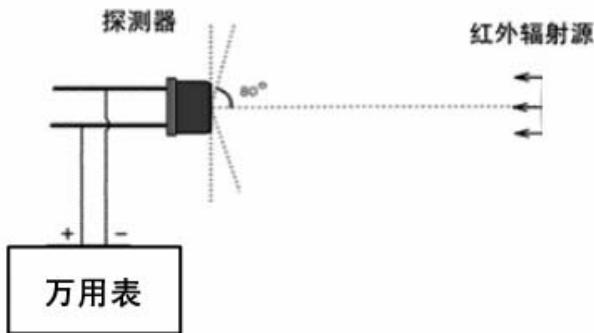


图 3-3 PbS 探测器光照响应特性测试示意图

### 3.2.4 光谱响应特性测试

光谱响应特性，明确地指出了探测器对哪个波段的外界辐射有响应，以及响应在何处达到最大值。

光的波长不同，其对应的光子能量也不同，光子辐射到探测器表面被材料中电子吸收，对于电子的激发能力也不同。因此，当外界辐射的波长不同时，探测器也表现出不同的电学性能，这就是探测器的实际工作原理。通过测试光谱响应特性来确定探测器的最佳响应波段，并以此来决定探测器的实际应用领域。多用光谱响应率或者相对光谱响应率与响应波长的关系曲线来表示光谱响应特性，光谱响应率表征了探测器灵敏度的大小。从这种曲线图中，可以直观地看出探测器对外界辐射的响应范围、峰值波长和不同波长下灵敏度的相对关系。图 3-4 为 PbS 红外探测器光谱响应特性测试系统示意图。

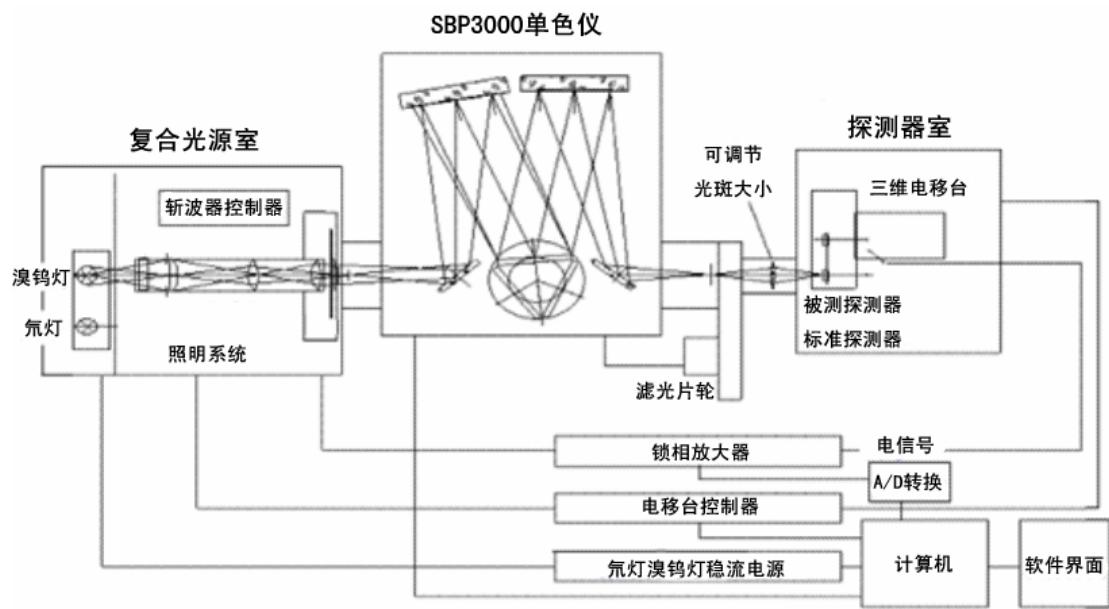


图 3-4 红外探测器光谱响应特性测试系统示意图

在上图所示测试系统中，复合光源发出的光经斩波器调制后，入射到单色仪的入射狭缝，单色仪出射狭缝的单色辐射光经过一个六档的滤光片轮后照射到被测探测器和标准探测器上。滤光片轮的作用是调节光斑的大小，以满足不同情况的需求。被测探测器和标准探测器的切换通过控制三维电移台来实现。收集到的电信号先通过锁相放大器处理，然后转换为数字信号输入到计算机中进行最后的处理。

将光谱响应率为已知的标准探测器安放在样品台，调节电位移台，使其对准出射光斑，在均匀的单色光辐照下，标准探测器的光生电流  $I_s(\lambda)$  可表示为

$$I_s(\lambda) = H(\lambda)A_s\tau(\lambda)R_s(\lambda) \quad (3-1)$$

式中  $H(\lambda)$  探测器上的辐照度 ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )， $A_s$  为标准探测器面积 ( $\text{cm}^2$ )， $\tau(\lambda)$  为光学系统（包括单色仪和各种光学元件）的光谱透过率， $R_s(\lambda)$  为标准探测器的光谱响应率 ( $\text{A}/\text{W}$ )。

将标准探测器移去，安放被测探测器在样品台，调节电位移台，使其对准出射光斑，被测探测器的光生电流  $I_x(\lambda)$  可表示为

$$I_x(\lambda) = H(\lambda)A_x\tau(\lambda)R_x(\lambda) \quad (3-2)$$

式中  $R_x(\lambda)$  为被测探测器的光谱响应率 ( $\text{A}/\text{W}$ )， $A_x$  为被测探测器面积 ( $\text{cm}^2$ )。由于在同一测试条件下测量，上面两式中的  $H(\lambda)$  和  $\tau(\lambda)$  相同，将式 (3-1) 和 (3-2) 相除可得<sup>[46]</sup>：

$$R_x(\lambda) = R_s(\lambda) \frac{I_x(\lambda) A_s}{I_s(\lambda) A_x} \quad (3-3)$$

$A_s$  和  $A_x$  为已知, 如果标准探测器的光谱响应率  $R_s(\lambda)$  为已知, 一旦能测出各波长下的  $I_s(\lambda)$  与  $I_x(\lambda)$  值, 那么被测探测器的光谱响应率值  $R_x(\lambda)$  就可求出; 如果  $R_s(\lambda)$  为未知, 只知道标准探测器相对光谱响应率  $R_s(\lambda)/R_{s\max}(\lambda)$ , 那么被测探测器相对光谱响应率  $R_x(\lambda)/R_{x\max}(\lambda)$  可由下式给出:

$$\frac{R_x(\lambda)}{R_{x\max}(\lambda)} = \frac{R_s(\lambda)}{R_{s\max}(\lambda)} \frac{I_x(\lambda) A_s}{I_s(\lambda) A_x} \frac{R_{s\max}(\lambda)}{R_{x\max}(\lambda)} \quad (3-4)$$

图 3-5 是 DPbS3200 型内装国产硫化铅探测器的相对光谱响应的典型曲线。由该曲线可以算出 CBD 法制备而得的 PbS 探测器在  $0.8\sim2.2\mu\text{m}$  的相对光谱响应曲线。

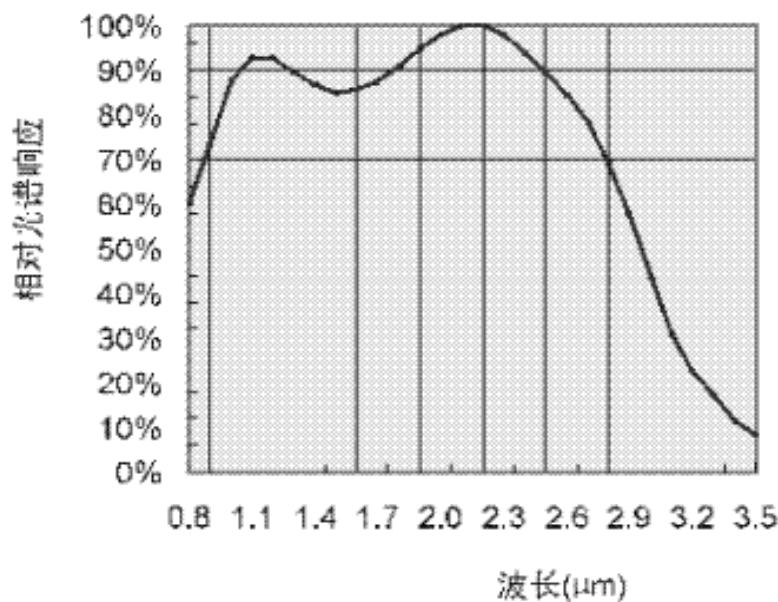


图 3-5 DPbS3200 型 PbS 探测器相对光谱响应

在用本系统测试光谱响应特性的过程中, 光源的稳定性 (光源功率)、光谱仪的测试精度 (它的波长精度和重复性)、光学与电子测试系统的精度、标准探测器性能的稳定性及其计量的准确度, 这些因素带来的误差都将影响到整个测量的精度。

复合光源室主要由氘灯和溴钨灯组成, 可提供波长位于  $350\text{nm}\sim2500\text{nm}$  的跨越紫外-可见-近红外光源, 通过控制光源转换器来进行光源切换, 等效形成了

350nm~2500nm 的连续光辐射，这些连续光辐射经过 Omni-λ3005 三光栅单色仪后分离出单色光，透过滤光片轮，投射在探测器的感光面上。标准探测器和被测探测器安放在复合样品室中的样品台上，通过手动控制位移台面板进行切换及定位。标准探测器和被测探测器响应电流通过数据处理系统输入计算机中，自动进行数据处理，最后显示出被测样品的光谱响应度和波长的关系图。

测试时，先将被测 PbS 探测器固定在样品台上，注意一定要使管脚和样品台夹片接触好，然后移动电移台，将探测器正对单色光出口，然后在某一固定波长下进行稳定度扫描，待稳定度达到要求后再进行波长扫描。先测试标准探测器，获得其光生电流  $I_s(\lambda)$  曲线，再测试被测探测器，获得其光生电流  $I_x(\lambda)$  曲线，最后带入式（3-3）或（3-4）中计算出  $R_x(\lambda)$  或者  $R_x(\lambda)/R_{x\max}(\lambda)$ 。

### 3. 2. 5 电阻温度特性测试

PbS 近红外探测器能够在室温下工作，无需制冷，这是相对于其他诸多探测器材料的一个优点。对一般热敏半导体材料来说，温度为  $T$  时，电阻  $R_T = Ae^{B/T}$ ，温度为  $T_0$  时， $R_{T_0} = Ae^{B/T_0}$ ，其中  $A$  值与半导体材料的性质和它的尺寸均有关， $B$  值为半导体的材料常数，仅与材料的性质有关，它近似为一个常数，在不同温区范围内， $B$  值略有变化<sup>[47]</sup>。消去  $A$  得到半导体热敏电阻的电阻温度关系经验公式

$$R_T = R_{T_0} e^{B(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}。电阻温度系数定义为$$

$$\alpha_T = \frac{1}{R_T} \frac{dR_T}{dT} = \frac{1}{R_T} \frac{R_T - R_{T_0}}{T_T - T_{T_0}} \quad (3-5)$$

所以

$$\alpha_T = -\frac{B}{T^2} \quad (3-6)$$

而根据热敏电阻的导电机理，如果为杂质导电，则电阻率  $\rho$  和杂质的激活能满足以下关系<sup>[48]</sup>：

$$\rho_T = \rho_\infty e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3-7)$$

$\rho_T$ ,  $\rho_\infty$  分别为温度为  $T$  和无穷大时的电阻率， $\Delta E$  为杂质在热敏材料中的激活能。那么电阻可以表达为：

$$R_T = \frac{l}{S} \rho_\infty e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (3-8)$$

由 (3-8) 得

$$\alpha_T = -\frac{\Delta E}{kT^2} \quad (3-9)$$

比较 (3-6) 和 (3-9) 得到:

$$\Delta E = kB \quad (3-10)$$

纯半导体材料电阻率随着温度的增加单调的下降，而对杂质半导体来说，杂质电离和本征激发对电导都能起贡献，它们影响着载流子的数目；散射机制又有电离杂质散射和晶格散射两种，它们影响着载流子的迁移率，而电导率  $\sigma = nq\mu$ ，所以电阻率随着温度的变化就比较复杂，主要有以下三个阶段<sup>[49]</sup>（如图 3-6）：

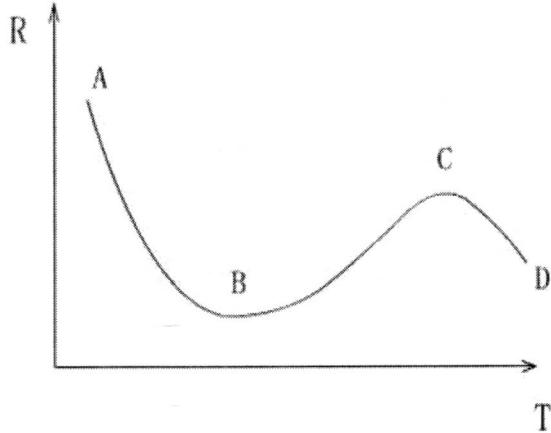


图 3-6 杂质半导体电阻和温度的关系曲线

**AB 段：** $T$  很低时，杂质电离贡献了主要的载流子数目，而本征激发可忽略不计，杂质电离的载流子数目随温度的升高而变多；散射机制主要是电离杂质散射，迁移率  $\mu$  也随温度升高而变大，综合起来，电阻率随温度升高而下降；

**BC 段：** $T$  继续升高（包括室温），材料内的杂质全部电离，但本征激发并不明显，载流子的数目基本不随温度变化；散射机制由电离杂质散射变为晶格振动散射占主导地位，迁移率  $\mu$  随温度升高而变小，综合起来，电阻率随温度升高而增大；

**CD 段：** $T$  继续升高，材料内的本征激发迅速增加，本征载流子的数目剧增，散射机制仍主要为晶格振动散射，但载流子数目的剧增导致电导率增加远远超过迁移率减小对电导率的影响，综合起来，电阻率随温度的升高而急剧地下降。

杂质浓度越高，材料禁带宽度越大，材料进入本征导电所需的外界温度也越

高。一旦温度升高到本征激发产生的载流子占电导的主导地位时，探测器就不能正常工作了，而这个温度就是器件工作的最高温度。所以通过测试电阻温度特性，就能找出 PbS 探测器的最佳工作温区。

### 3.2.6 温度冲击特性测试

为了确定对可能遇到的环境温度急剧变化时的适应性，采用高温试验箱和低温试验箱对 PbS 探测器进行温度冲击试验<sup>[50]</sup>。选择低温端为-40℃，高温端为 85℃，连续冲击两次，转换时间低于 1min，第一次在低温端和高温端均保温 1h，第二次在低温端和高温端均保温 2h，如图 3-7。

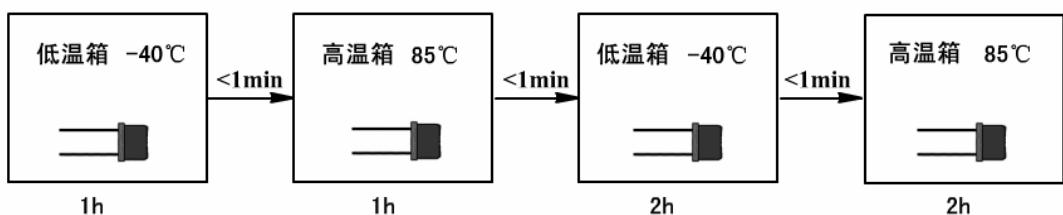


图 3-7 PbS 探测器温度冲击特性测试示意图

进行温度冲击实验时，先将待测试的 PbS 探测器样品放在标准大气条件下，使其温度达到稳定，然后对样品进行外观检查和机械性能检查，同时测试样品的暗阻和光照响应特性等光电特性，再按照上图中的步骤对样品进行温度冲击，待冲击结束后，将 PbS 样品从试验箱中取出，在标准大气条件下进行恢复，使其温度达到稳定，最后再次对样品进行外观检查和机械性能检查，同时测试样品的暗阻和光照响应特性等光电特性。这里需要注意的是每次转移样品需在 25±10℃ 的环境温度中进行，尽量在 1min 中内完成。

### 3.2.7 响应度和探测率测试

红外辐射投射到处于一定工作条件下的 PbS 探测器光敏面上，PbS 探测器的输出信号  $V_s$  与入射到该器件上的平均辐射功率  $P$  之比，称之为探测器的响应度<sup>[51]</sup>，即

$$R = \frac{V_s}{P} \quad (3-11)$$

投射到探测器接受面上光辐射所产生的输出电压等于探测器本身的噪声电压时的辐射功率称作“噪声等效功率”，如果入射辐射功率为  $P$  测得的输出电压为

$V_s$  探测器的噪声电压为  $V_N$ ，则噪声等效功率

$$NEP = \frac{P \cdot V_N}{V_s} = \frac{V_N}{R} \quad (3-12)$$

噪声等效功率虽然能表示出一个探测器的探测能力，但它的大小却与探测器的接收面积  $A_d$  和放大器的测量带宽  $\Delta f$  有关，因此仅用噪声等效功率很难比较两个不同探测器的性能优劣，理论分析表明，探测器的噪声等效功率与接收面的面积  $A_d$  的平方根成正比，与带宽  $\Delta f$  的平方根成正比，因而可以引入一个与  $A_d$  和  $\Delta f$  无关的量来描述探测器的探测能力，取它的倒数定义为探测率  $D^*$ <sup>[52-53]</sup>，即

$$D^* = \frac{(A_d \cdot \Delta f)^{\frac{1}{2}}}{NEP} = \frac{V_s}{P} (A_d \cdot \Delta f)^{\frac{1}{2}} = \frac{R}{V_N} (A_d \cdot \Delta f)^{\frac{1}{2}} \quad (3-13)$$

其单位为  $cm \cdot Hz^{\frac{1}{2}} \cdot W^{-1}$ 。

从上式可知，探测率  $D^*$  实际上是当探测器的接收面积为单位面积，放大器的带宽为 1Hz 时，单位功率的辐射所能获得的信噪比。它的数值越大表明探测器的性能越好，探测率包含了噪声和响应度两个因子。因此，在描述一个探测器的探测率时，必须说明与上述两个因子有关的辐射源性质，调制频率和放大器的测量带宽，例如  $D^*(500K, 800, 1)$  表示以 500K 黑体做辐射源，调制频率为 800Hz，放大器的测量带宽为 1Hz 时的探测率。探测率的规定写法是  $D^*$ （辐射源温度，调制频率，带宽）。

测量探测器的响应度和探测率的简图如图 3-8 所示，PbS 探测器接收经过调制后的辐射信号后，转化为电信号，经过前置放大器放大后进到选频放大器进行测量，前置放大器在接收系统中起阻抗的作用。

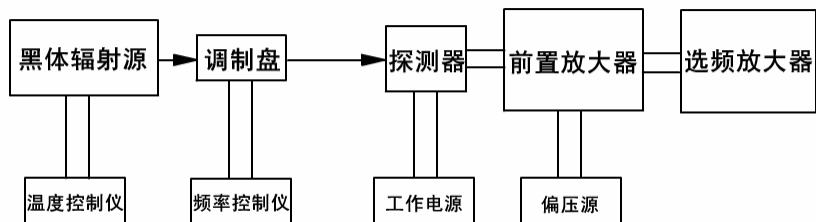


图 3-8 测量 PbS 红外探测器响应度和探测率的示意图

在实际测量时，除黑体辐射源本身的辐射外，黑体周围的媒质也有辐射，如

调制盘，则黑体与靠近它的调制盘之间发生能量交换，因此，黑体真正的能量损失即为因黑体辐射失去的能量和黑体表面自制盘获得的能量之差。如果调制盘的辐射也具有黑体辐射的性质，则黑体单位时间向空间辐射的功率为

$$M = \sigma(T^4 - T_0^4) \quad (3-14)$$

式中  $T$  为黑体辐射， $T_0$  为调制盘温度（即环境温度）， $\sigma$  为斯特藩-波尔兹曼常数，黑体的辐射亮度为

$$L = \frac{M}{\pi} = \frac{\sigma(T^4 - T_0^4)}{\pi} \quad (3-15)$$

如果黑体孔的面积为  $A_b$ ，探测器的面积为  $A_d$ ，黑体孔与探测器距离为  $D$ ，若  $D \gg A_b$  和  $A_d$ ，且黑体孔与探测器同轴放置，使得  $\cos \theta = \cos \theta' = 1$ ，则探测器所接收到的辐射功率为：

$$P = \frac{L \cdot A_d \cdot A_b}{D^2} = \frac{\sigma(T^4 - T_0^4) \cdot A_d \cdot A_b}{\pi D^2} \quad (3-16)$$

因为辐射是经过调制的，因为必须计入经过调制后的能量损失，即乘上一个能量转换因子  $m$ ，本实验采用等校正弦调制（调制盘孔宽等于调制齿宽均为  $r$ ，而且这个宽度  $r$  与黑体孔径  $R$  相比满足  $r/R=1.15$  的比例关系）则能量转换因子  $m = 1/2\sqrt{2}$ ，因此，探测器实际接收到的辐射功率为：

$$P = \frac{\sigma(T^4 - T_0^4) \cdot A_d \cdot A_b}{\pi D^2} m \quad (3-17)$$

若黑体温度，环境温度，黑体孔面积，探测器面积，黑体控制探测器距离，能量转换因子  $m$  已知，则可利用上述直接计算出探测器接收到的黑体辐射能。

具体测试时，实验步骤如下：

1. 安装 PbS 探测器，将黑体辐射与探测器调节至同轴；
2. 确定黑体至探测器之间的距离  $D$ ；
3. 将黑体温度调制至 500k，用选频放大器测量信号电压  $V_s$  与噪声电压  $V_N$ ，计算响应度  $R$  和探测率  $D^*$ ；
4. 利用不同光栏孔改变黑体辐射能的大小，测量信号电压  $V_s$  与探测器接收到的能量  $P$  之间的关系 ( $V_s \sim P$ )，检查探测器的线性（即信号电压是否与入射能量成正比）；

## 第四章 PbS 薄膜的微结构和探测器的主要光电性能

PbS 薄膜的微结构包括晶体结构、表面形貌和成分的分析，而探测器的光电性能主要体现在光照响应特性、光谱响应特性、电阻温度特性、温度冲击特性、响应度和探测率等。薄膜的微结构直接决定了探测器的光电性能，它们之间的关系是紧密相连的。

### 4.1 PbS 薄膜的微结构

#### 4.1.1 PbS 薄膜的晶体结构

实践证明，敏化前 PbS 薄膜在近红外波段的光敏性很微弱，敏化使其光敏性能有了大幅度的提高，因此分析敏化前后薄膜的晶体结构很有必要。

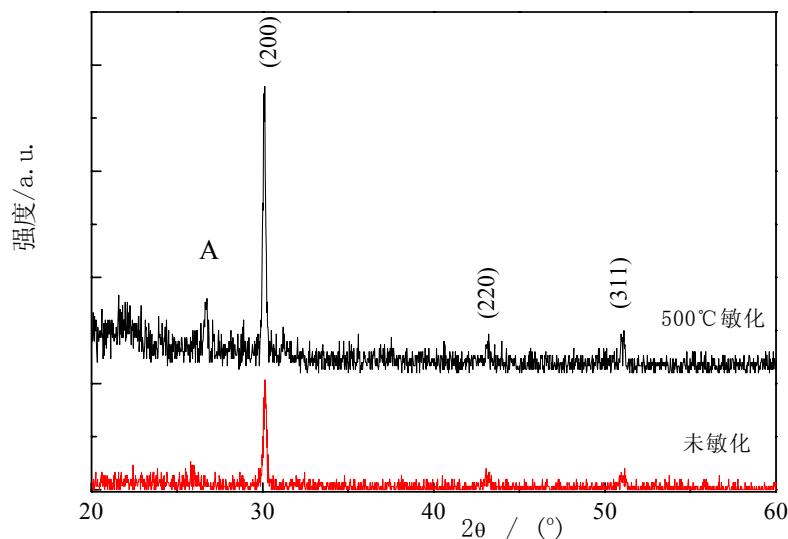


图 4-1 PbS 薄膜敏化前和 500℃敏化后的 XRD 图谱

图 4-1 所示为第一批 PbS 薄膜样品敏化前和 500℃敏化后的 XRD 图谱。敏化前，薄膜在  $2\theta=30.13^\circ$  附近有一个很明显的衍射峰，对应着晶体的 (200) 晶面，该衍射峰强度为 103，半高宽为  $0.194^\circ$ ，说明 CBD 法制备的 PbS 薄膜具有良好的结晶度。而其他衍射峰强度如 (111) 几乎看不出，(220) 和 (311) 也较弱，同时由表 4-1 中的相对衍射峰强度，可以看出制备的薄膜为具有良好的 (200) 择优取向的面心立方结构。500℃敏化后，(200) 峰强度为 280，半高宽为  $0.247^\circ$ ，薄膜

的主要晶体结构没有改变，但是出现了新的衍射峰 A，说明有新的物相生成，同时 (220)、(311) 等相对衍射峰强度变小，表明薄膜的择优取向度提高了。

表 4-1 PbS 薄膜未敏化和 500℃ 敏化的相对衍射峰强度 ( $I_{220}/I_{200}$  和  $I_{311}/I_{200}$ )

	未敏化	500℃ 敏化
$I_{220}/I_{200}$	0.194	0.074
$I_{311}/I_{200}$	0.192	0.092

高温敏化会导致薄膜出现新的物相生成，择优取向度提高，同时光敏性能提高，但是必须找出在什么温度下敏化光敏性能最佳。将第二批 PbS 薄膜样品在不同的敏化温度下进行热处理，由图 4-2 可知，敏化后仍具有未敏化薄膜的 (200)、(220)、(311) 四个衍射峰，但是相对衍射峰强度却有很大区别，如表 4-2 所示。当敏化温度为 500℃ 和 550℃ 时，相对衍射峰强度  $I_{220}/I_{200}$  和  $I_{311}/I_{200}$  较小，表明此敏化条件下薄膜的 (200) 择优取向度较高。同时，在热处理温度为 500℃ 和 550℃ 时，在  $2\theta=26.7^\circ$  附近分别出现了峰 B 和 C，而这个位置的衍射峰在未热处理和较低温度下热处理的薄膜样品中并不明显，该衍射峰对应含 S、O 元素的铅盐<sup>[54]</sup>。采用不同的热处理温度来敏化 PbS 薄膜会导致薄膜的微结构发生不同程度的变化，结合后面对薄膜光电性能的测试，这是影响薄膜的光敏性能的根本原因。

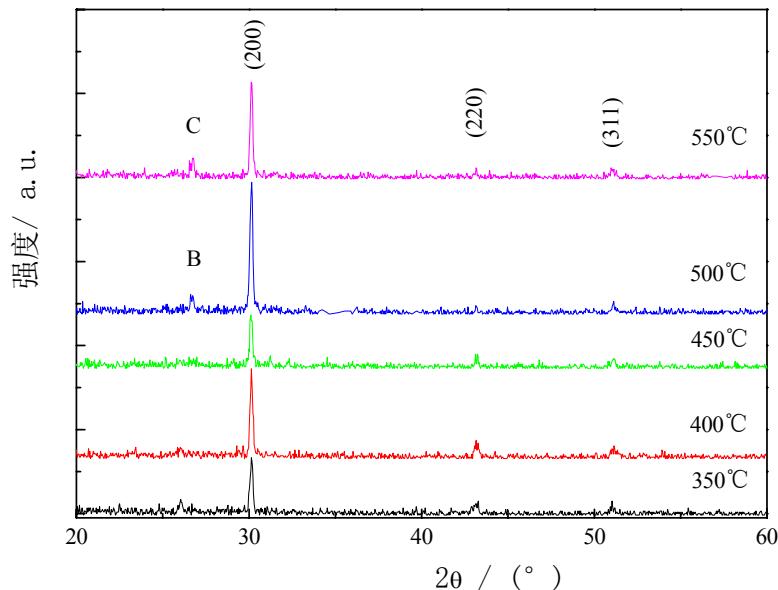


图 4-2 不同敏化温度热处理后 PbS 薄膜的 XRD 图谱

表 4-2 不同敏化温度热处理后 PbS 薄膜的相对衍射峰强度 ( $I_{220}/I_{200}$  和  $I_{311}/I_{200}$ )

	350 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
$I_{220}/I_{200}$	0.229	0.169	0.239	0.049	0.105
$I_{311}/I_{200}$	0.234	0.106	0.156	0.081	0.104

#### 4. 1. 2 PbS 薄膜的表面形貌和成分

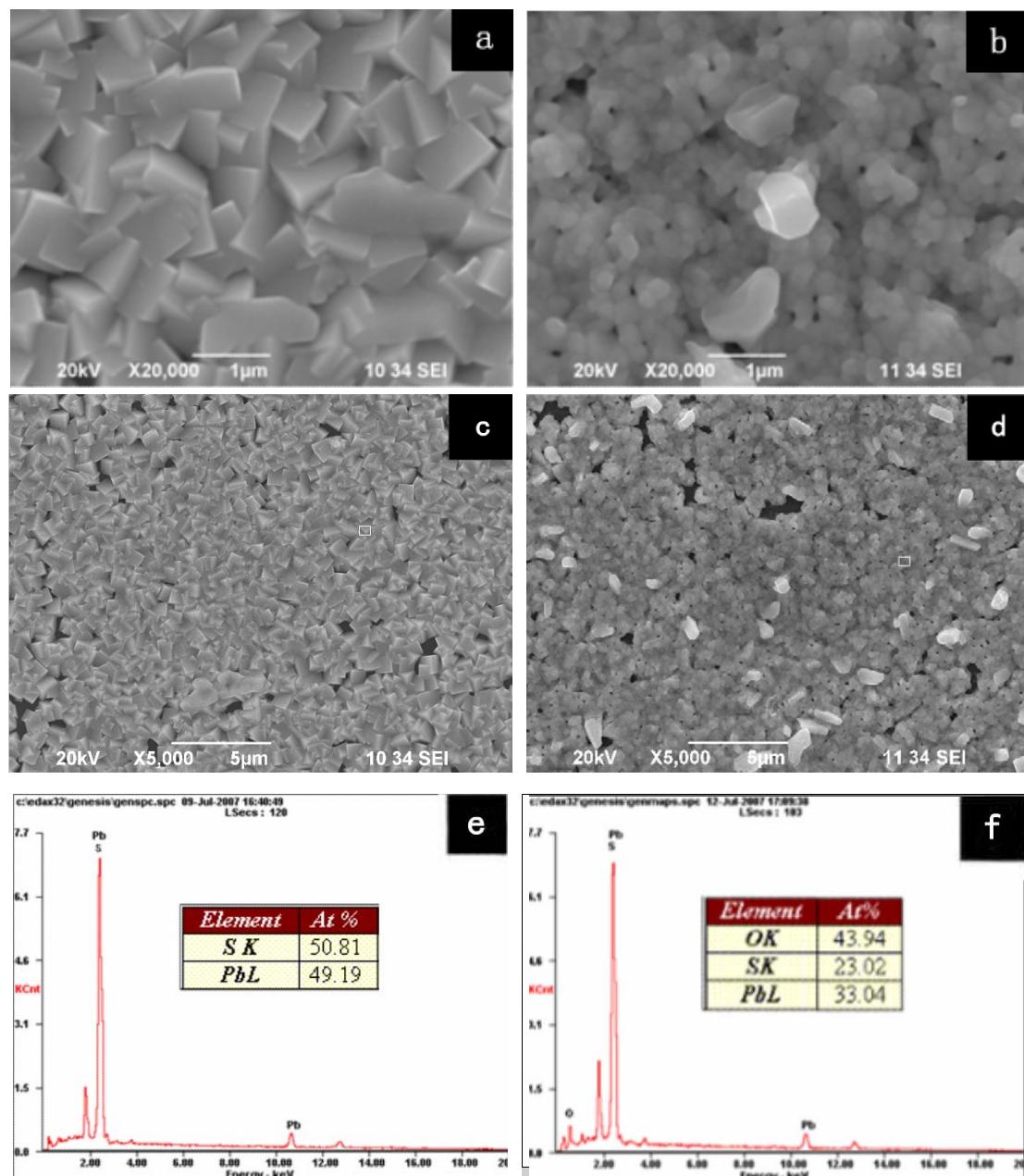


图 4-3 PbS 薄膜敏化前后的 SEM 表面形貌图和 EDS 图谱  
(a、c 和 e: 未敏化; b、d 和 f: 500 °C 敏化)

第一批样品敏化前表面形貌如图 4-3a，方形颗粒致密堆生于玻璃衬底上，没有出现明显裂缝和缺陷，晶粒尺寸约为 900nm；500℃高温敏化后表面形貌如图 4-3b，薄膜晶粒呈圆球状，尺寸变小，晶粒尺寸约 200nm，某些区域颗粒因热处理导致的再结晶而尺寸较大（见图 4-3b 中较亮区域）。这是因为 500℃高温热处理后，氧元素进入薄膜内部，和 PbS 结合，氧化导致晶粒尺寸减小。选取微区（如图 4-3c 和 d 中选定区域）进行 EDS 分析，EDS 测试（如图 4-3e 和 f）分析薄膜的成分表明，在未热处理时薄膜由 S 和 Pb 元素组成，基本符合化学计量比；而高温敏化后则出现 O 元素，图 4-1 中 A 峰为含 O 元素新相的衍射峰，该衍射峰对应 S 元素的含氧铅盐<sup>[54]</sup>。

将第一批 PbS 薄膜样品敏化前后分别封装制作成单元红外探测器件，测试其光照响应特性，敏化前光电导灵敏度 S 仅为 5.6%，光敏元的光敏性很微弱，而 500℃ 敏化热处理后，S 可接近 100%，即探测器在接收红外辐射后电导增为原来的 2 倍，灵敏度提高了 10 多倍，这说明高温敏化使 PbS 薄膜获得了优良的光敏性能。

高温敏化不仅提高了 PbS 薄膜的 (200) 择优取向度，而且使 O 元素结合在薄膜内部，形成含 S、O 铅盐，薄膜也因此获得了对红外辐射的优良的光敏性。因此，在制备出 PbS 择优取向薄膜后，进行高温敏化是很有必要的。

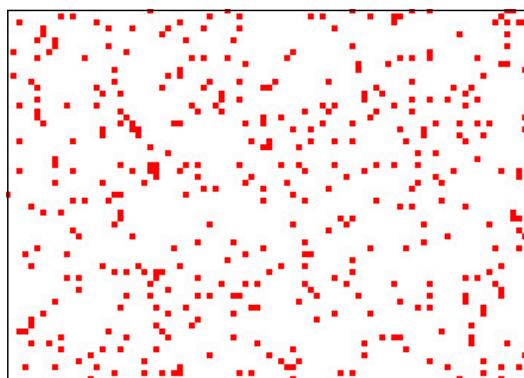


图 4-4 PbS 薄膜 O 元素面扫描示意图

为了研究敏化过程中氧如何提高 PbS 薄膜光敏性能，对 PbS 薄膜表面的氧元素进行了面扫描，如图 4-4 所示，O 元素只位于某些区域，对照相应的表面形貌图，O 元素位于晶粒间界而非晶粒内部。而 Pb、S 元素的分布则是均匀的，如图 4-5 所示。这表明 O 元素进入薄膜内部是在晶粒间界处和 PbS 结合，而在晶粒内部却没有结合。这种氧化是导致 PbS 薄膜最终出现良好的光敏性能的基础，另一方面也说明氧化更容易在晶粒间界处进行。

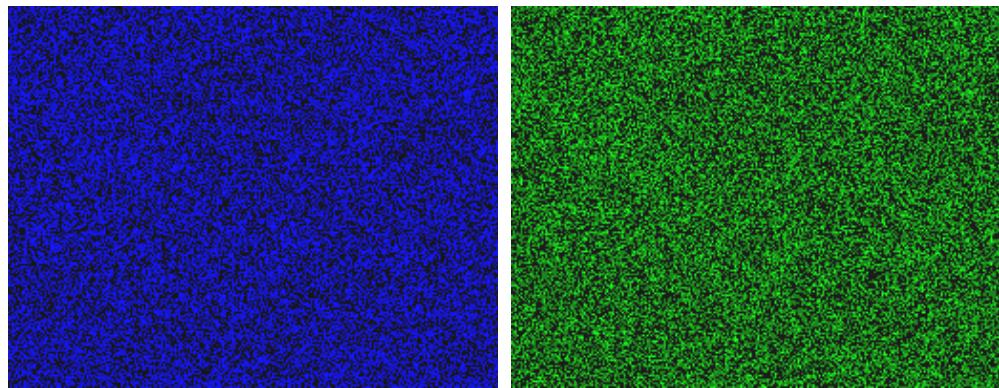


图 4-5 PbS 薄膜 Pb 和 S 元素面扫描示意图

## 4. 2 PbS 探测器的主要性能参数

### 4. 2. 1 PbS 探测器的电阻

PbS 光导器件的高阻抗使得它可以与 CMOS 读出电路互连，制成阵列的成品率较高，一般说来，要求 PbS 探测器的阻值在几百千欧的量级，所以 PbS 薄膜的方阻也应该这个量级范围内。如果改变 PbS 薄膜的光敏面积，可以得到具有合适阻值的 PbS 探测器。

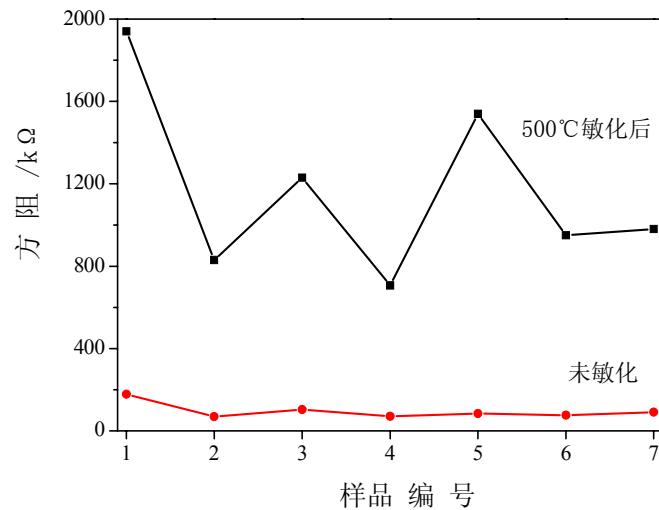


图 4-6 PbS 薄膜样品未敏化和经过 500°C 敏化后的方阻比较

图 4-6 为一组 PbS 薄膜样品（光敏面积为  $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ , 如图 2-6 所示）敏化前和经过 500°C 敏化后的方阻比较，可以看出薄膜在经过高温敏化后方阻普遍变大，变大倍数约为 10 左右。这是因为敏化过程中，氧元素进入到薄膜内部的晶粒间界

处形成了高阻的含 S、O 元素的铅盐，这使得整个薄膜的电阻普遍变大。

在 500℃的敏化温度下，不同薄膜样品的方阻相比未敏化时变大的倍数不一样，这也说明了实际敏化过程中，薄膜的氧化程度不一样，形成的高阻的含 S、O 元素的铅盐含量也有差别，导致电阻值离散性比较大。

#### 4. 2. 2 PbS 探测器的 I-V 特性和响应时间

如图 4-7 所示为一组 PbS 薄膜样品（电极为叉指电极）的 I-V 特性，无论有无外界辐射，电流 I 随着电压 V 都是线性变化的，这说明 PbS 薄膜本身可以看成是一个光敏电阻。根据该图，可以计算出在 0.2mA 的偏流下，薄膜的电阻由未加光照时的  $12.47\text{k}\Omega$  减小为加光照后的  $8.24\text{k}\Omega$ ，在该测试条件下变化率为 34%。

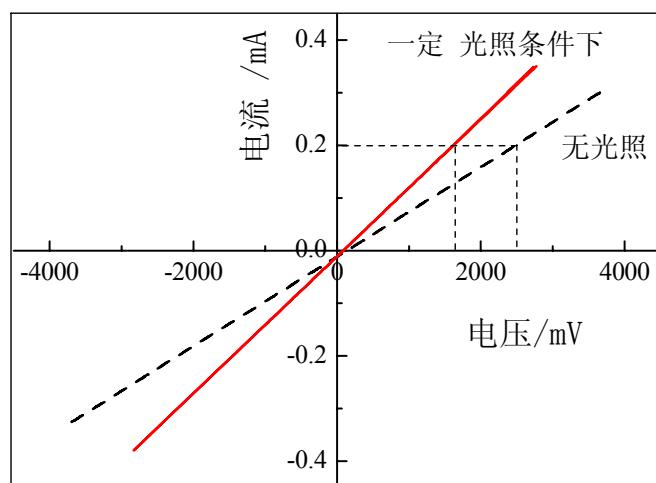


图 4-7 PbS 探测器样品的 I-V 特性

响应时间的测试是通过估算出来的，如图 4-8 所示， $t_r$  约为 120ms， $t_f$  约为 90ms，所以响应时间约为 210ms 左右，一般说来响应时间  $< 300\text{ms}$ 。

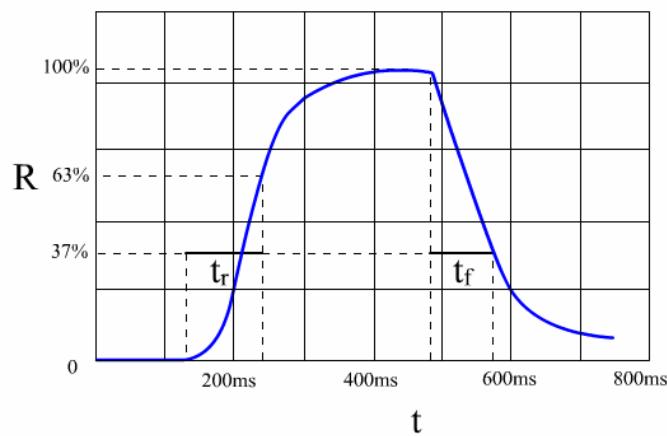


图 4-8 PbS 探测器的响应时间

#### 4.2.3 PbS 探测器的光照响应特性

这里着重讨论敏化温度对 PbS 探测器的光照响应特性的影响。将第二批薄膜样品分别封装制作成 PbS 单元红外探测器件，测试其光照响应特性，如图 4-9 所示，该图表明较低敏化温度热处理后，薄膜的光敏性和未敏化的薄膜差别不大，都很微弱，敏化温度高于 450℃ 后，薄膜的光敏性逐渐增强，在 500~550℃ 达到最大值。试验结果表明，敏化温度继续增高至 600℃，膜层由于挥发而变得透明、不连续，进而导致薄膜的光敏性减弱。

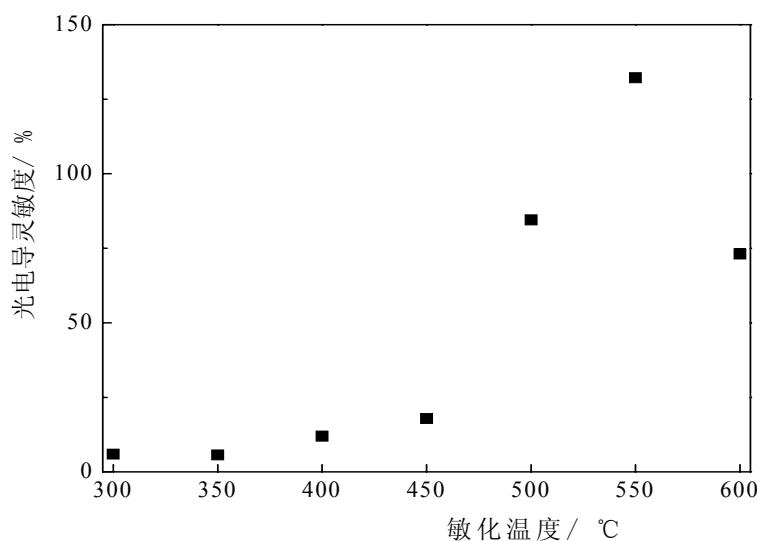


图 4-9 不同敏化温度热处理后 PbS 探测器的光电导灵敏度 (S)

由前面对第二批薄膜样品微结构的分析可以看出，PbS 光敏薄膜在较低温敏化时，(200) 择优取向度相对较差，光敏元的光敏性较弱，敏化温度为 500~550℃ 时具有最佳的择优取向度，此时光敏元具有最强的光敏性。同时，500~550℃ 高温敏化后的薄膜内部出现明显的含 S、O 元素的铅盐，这也导致薄膜光敏性的大幅度提高。因此，一般采取的敏化温度为 500~550℃。

#### 4.2.4 PbS 探测器的光谱响应特性

通过光谱响应测试系统测得标准探测器和被测探测器的光电流如图 4-10 (a) 所示，由图知，被测探测器和标准探测器的光电流具有相似形状的曲线，它们的光电流在波长为 1300nm 处具有最大值，光电流在进入近红外波段反而下降了，这是因为溴钨灯的对外辐射度在该波段迅速下降。将  $I_x$  和  $I_s$  代入公式 (3-4) 中，可以求得该 PbS 探测器的相对光谱响应，如图 4-10 (b) 所示，峰值响应波长约为

2200nm。

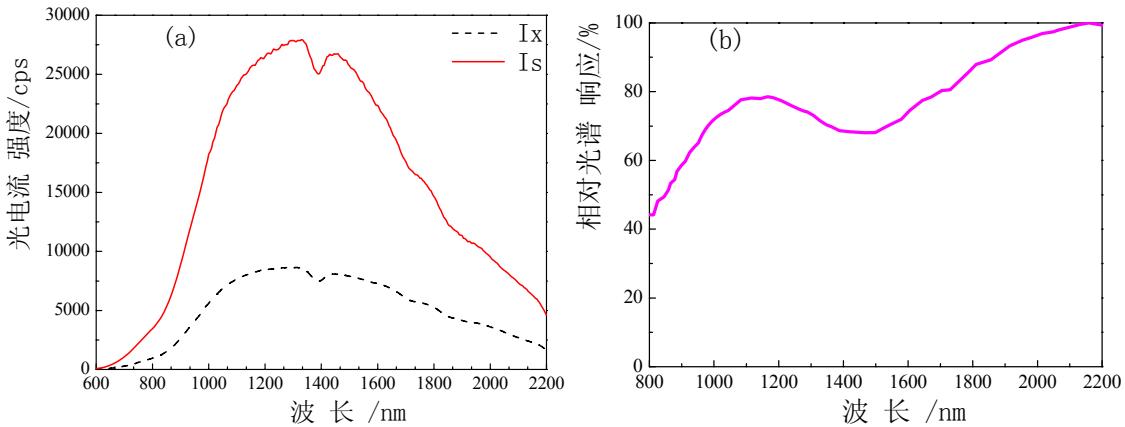


图 4-10 (a) 标准探测器和被测探测器光电流 (b)被测探测器的相对光谱响应

PbS 探测器在未经老化前，其光电性能不够稳定，会随着时间推移而变差，为了能够获得性能稳定的探测器，对探测器采取了两种老化措施：

1. 将 PbS 探测器样品 a 置于 125℃ 高温的环境里，保温 24h；
2. 将 PbS 探测器样品 b 置于 125℃ 高温的环境里同时外加 30V 直流电压，保温 24h；

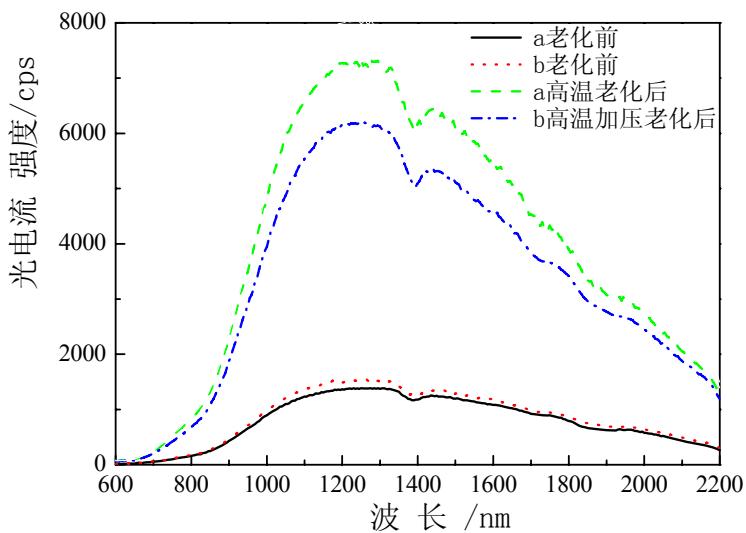


图 4-11 不同老化措施处理后 PbS 探测器的光电流

待老化之后，在常温下恢复一段时间，再比较不同老化措施前后 PbS 探测器的光电流，如图 4-11 所示。由图可知，在相同的红外辐射条件下，老化之后，PbS 探测器产生的光电流有明显的增大，第一种老化方法处理后的光电流增大幅度更大，光谱响应率值也更大，但是相对光谱响应并没有发生变化。因此仅仅为了提高

PbS 探测器的响应度，可以采取第一种老化措施对探测器进行老化处理，而要改变响应峰值等，需采取其他办法。

为了比较不同厂家和本实验室探测器成品之间的差异，在进行光谱响应测试的时候还测试了国内外样品的光电流，如图 4-12 所示，该图说明在相等辐射条件下，探测器产生的光电流比较接近，也就是探测器响应度比较接近，而曲线形状的相似说明它们的相对光谱响应也基本一致。国外厂家和国内 795 厂的 PbS 探测器已是经过实践证明的具有可靠性能的探测器。

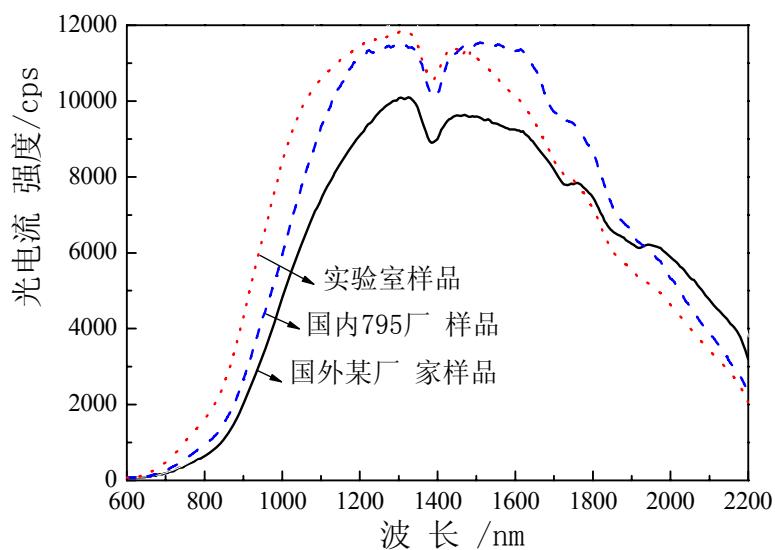


图 4-12 不同 PbS 探测器的光电流强度

#### 4. 2. 5 PbS 探测器的电阻-温度特性

PbS 近红外探测器能够在室温下工作，无需制冷，这是相对于其他诸多探测器的一个显著优点。

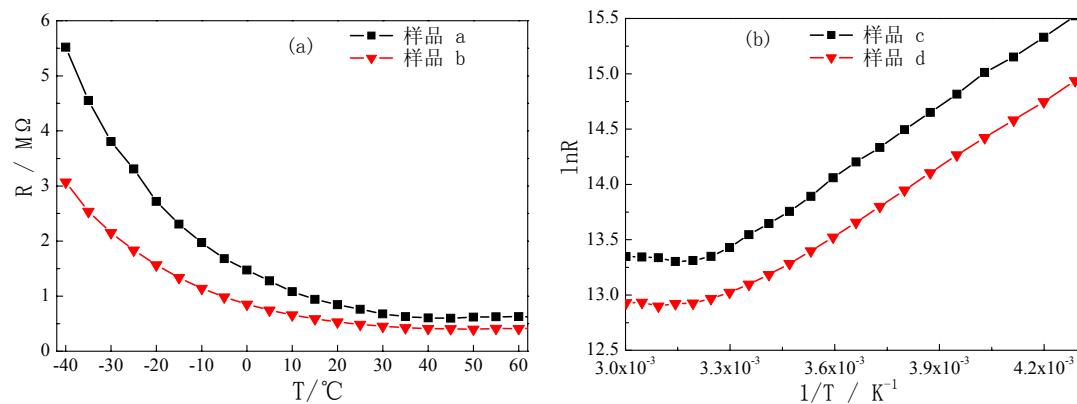


图 4-13 不同阻值 PbS 探测器的电阻温度特性

如图 4-13 (a) 所示, PbS 探测器的暗阻在-40℃~40℃之间随着温度的上升基本上呈指数形式下降, 其  $\ln R_T$  和  $1/T$  之间的关系为一条直线, 如图 4-13 (b) 这是因为本征激发可忽略, 载流子主要由杂质电离提供, 散射机制主要由电离杂质决定, 载流子数目和迁移率均随温度升高而增大。当温度继续升高时, 杂质电离增强, 本征激发开始增强, 载流子数目随温度升高继续增多, 然而晶格振动散射开始上升为主要矛盾, 迁移率随温度升高而降低, 探测器的暗阻随温度变化不大。一旦本征激发变得显著之后, 探测器暗阻将随着温度上升急剧地减小, 大量的热激发载流子导致光注入带来的附加电导率变小, 从而使灵敏度降低, 要想获得高灵敏度就需要制冷。因此, PbS 探测器的最佳工作温度区间为  $\leq 40^\circ\text{C}$ 。

以样品 c 为例, 求平均的杂质激活能  $\Delta E = kB$ , 只需要求出 B 的值。因为  $\ln R_T = \ln A + B \cdot 1/T$ , 把  $1/T$  看成是 X 轴,  $\ln R_T$  看成是 Y 轴, 所以 B 就是直线的斜率, 这里采用最小二乘法作  $\ln R_T \sim 1/T$  直线拟合求斜率 B。样品 c 的实验数据如表 4-3 所示,  $L_{XX} = 0.788667 \times 10^{-6}$ ,  $L_{YY} = 3.659118$ ,  $L_{XY} = 1.698124 \times 10^{-3}$ , 因此  $B = L_{XY} / L_{XX} = 2.15 \times 10^3 \text{ K}$ , 线性相关系数  $\gamma = 0.9996$ , 由此证明探测器电阻和温度满足指数化变化规律。在低温区, 求出平均的杂质激活能  $\Delta E = kB = 0.185 \text{ eV}$ 。由此可见, 在低温区位于杂质能级的电子比较容易被激发到导带参与导电。

表 4-3 样品 c 的电阻温度特性实验数据

T (°C)	-40	-35	-30	-25	-20	-15
lnR <sub>T</sub>	15.52	15.33	15.15	15.01	14.81	14.65
1/T (10 <sup>-3</sup> K-1)	4.29	4.2	4.11	4.03	3.95	3.87
T (°C)	-10	-5	0	5	10	15
lnR <sub>T</sub>	14.49	14.33	14.20	14.05	13.89	13.75
1/T (10 <sup>-3</sup> K-1)	3.80	3.73	3.66	3.60	3.53	3.47

#### 4. 2. 6 PbS 探测器的温度冲击特性

为了确定对可能遇到的环境温度急剧变化时的适应性, 采用高温试验箱和低温试验箱对 PbS 探测器进行温度冲击试验, 选择低温端为-40℃, 高温端为 85℃, 连续冲击两次, 转换时间不大于 1min, 第一次在低温端和高温端均保温 1h, 第二次在低温端和高温端均保温 2h, 经过温度冲击后, 样品完好无损, 对比试验前后该类探测器的光电性能, 发现温度冲击试验后 PbS 探测器的电阻变大为原来的 2 倍左右, 光照灵敏度变大为原来的 3 倍左右。随着时间的推移, 电阻和光照灵敏

度逐渐下降，一周之后基本恢复为冲击试验前的状态，如图 4-14。同时，还注意到该 PbS 探测器对红外辐射的响应时间极短，辐射很快产生光生载流子——空穴电子对，辐射停止后光生载流子在很短时间内复合，而温度冲击引起的载流子的产生和复合则是一个缓慢的过程。因为 $-40^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 这个温度区间已经能够代表一般的应用温度范围，所以试验结果表明，该方法制备的 PbS 探测器能够经受剧烈的环境温度的冲击。

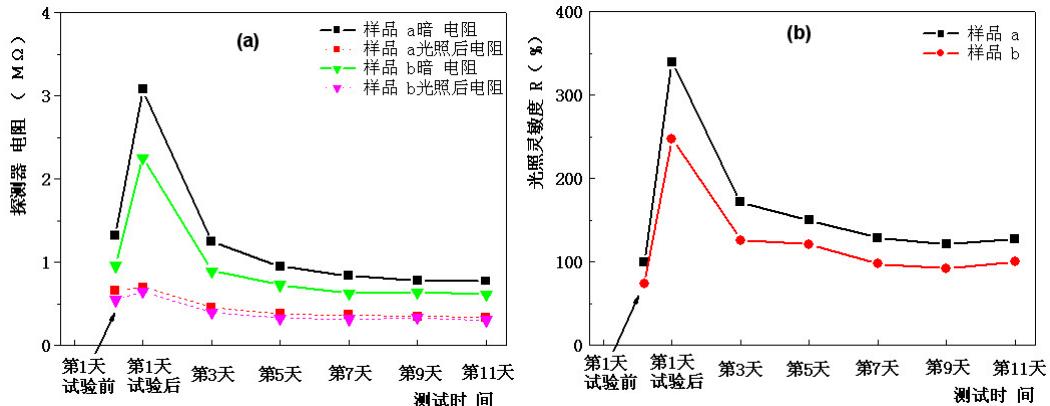


图 4-14 PbS 探测器的温度冲击特性

#### 4.2.7 黑体响应度和比探测率

红外辐射投射到在一定工作条件下的 PbS 探测器光敏面上，探测器的输出信号与入射到器件上的平均辐射功率之比，称之为探测器的响应度，即  $R=V_S/P$ 。

采用  $T=500\text{K}$  黑体作为辐射源， $T_0=273.15\text{K}$ ，PbS 探测器的有效光敏面积为  $A_d=0.3 \times 0.3\text{cm}^2$ ，黑体辐射源的光栏至探测器的距离为  $D=15\text{cm}$ ，黑体辐射源光栏面积  $A_b=\pi \times 0.795^2\text{cm}^2$ ， $P=\alpha \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4) A_d A_b / \pi D^2 = 2.84 \times 10^{-5} \text{W}$ ，测得的输出信号  $V_S=21.84\text{mV}$ ，如图 4-15 所示，黑体响应度  $R=V_S/P=7.69 \times 10^2 \text{ V/W}$ ，信噪比  $V_S/V_N=100$ ，代入计算公式，得到比探测率  $D^*=0.23 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ (500K, 400, 10)。

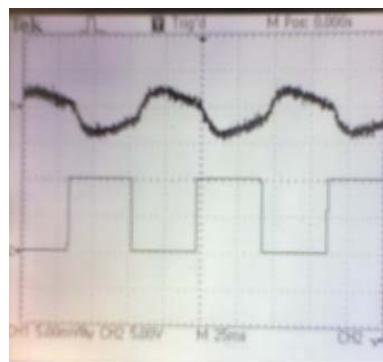


图 4-15 PbS 红外探测器输出信号  $V_S$  的测试

由上图还可以看出，当调制频率为 400Hz 时，PbS 探测器的输出信号的频率也为 400Hz。在较低频率下，PbS 探测器能够足够快地响应外界辐射。

## 第五章 PbS 火焰报警器原型产品的制作和测试

### 5.1 PbS 火焰报警器原型产品的制作

火灾探测报警器是一种常用的报警设施，它能在某些场所探测到特定火灾特征时发出报警信号，如警报声、警示灯等，以警示人们有火灾发生，从而采取必要的措施。这里说的特定火灾特征，根据响应火灾参数（烟、温、光、火焰辐射、气体浓度等）的不同，火灾探测报警器分为感温火灾探测器、感烟火灾探测器、感光式火灾探测器、可燃气体火灾探测器和复合火灾探测器 5 种基本类型。

一般物质在燃烧时，会产生烟雾和放出热量，同时伴随着可见或不可见的光的辐射。经过测试发现，一般火焰闪烁频率分布在 3~25Hz 之间，主要频率在 7~12Hz 范围内，并且火焰闪烁频率与火焰大小和距离红外接收器件的距离无关<sup>[55]</sup>。一般燃料（油、煤气、瓦斯、天然气及煤粉等）燃烧时，火焰都会产生一定强度的紫外线、可见光和红外线。

感光式火灾探测器就是用于响应火灾的光特征，即火焰燃烧的光照强度和火焰的闪烁频率的一种火灾探测器，又称火焰探测器。PbS 火焰报警器就属于这类探测器，它能对光辐射中的近红外这个波段的辐射产生响应。此类火灾探测器用途很广，一般安装在有瞬间产生爆炸或燃烧的场所，如仓库或者石油、炸药等化工产品存放场所。

#### 5.1.1 PbS 火焰报警器原型的结构

一般说来，PbS 火焰报警器主要由信号探测、信号处理和信号输出三部分组成，如图 5-1 所示。

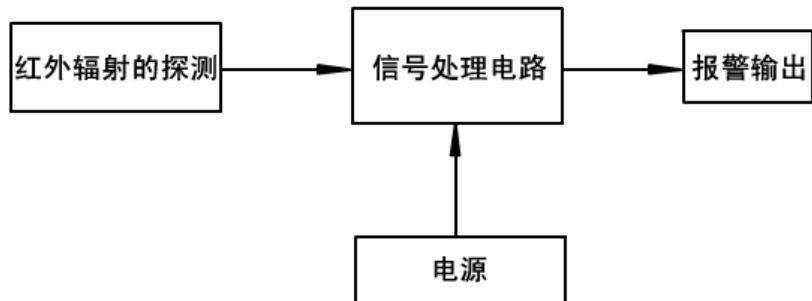


图 5-1 PbS 火焰报警器的结构示意图

信号探测主要是将火焰发出的近红外辐射转化为可以处理的电信号，主要包括 PbS 探测器和窗口，合适的窗口材料不但可以保护报警器内部器件，也可以实现接收的辐射信号的选择性透过。一般说来，PbS 探测器接收到的辐射信号是比较微弱的，所以必须对其进行放大、滤波等处理，最后需要对处理后的信号以声或光等形式作为报警信号输出<sup>[56]</sup>，这里采用绿光 LED 作为输出。同时，信号处理电路需要一定的直流电压供电才能工作。PbS 火焰报警器信号处理电路框图如图 5-2 所示。

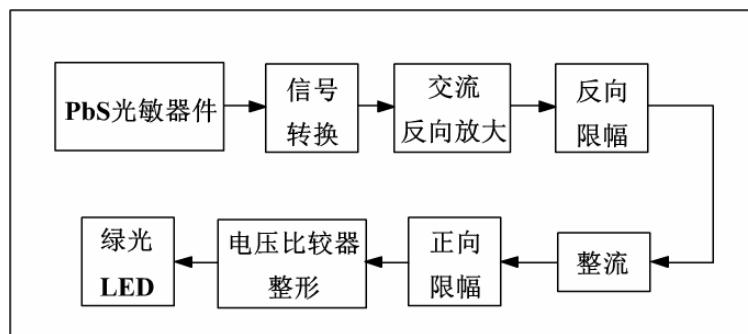


图 5-2 PbS 火焰报警器信号处理电路原理框图

### 5.1.2 信号处理电路原理图及分析

PbS 红外探测器在一般环境里，电阻值很高，当接收到外界红外辐射时，只要光子能量大于 PbS 的禁带宽度，则价带中的电子吸收一个光子的能量后可跃迁到导带，并在价带中产生一个带正电荷的空穴，这种由辐射产生的电子—空穴对增加了半导体材料中载流子的数目，并且 PbS 薄膜接收到红外辐射时会产生本征激发，光生载流子使 p-n 结势垒降低，增加了能克服势垒的电子数目。这两个原因使其电阻率变小，从而造成探测器阻值下降。外界辐射消失后，由光子激发产生的电子—空穴对将迅速复合，探测器的阻值也就迅速恢复原值。

考虑到 PbS 红外探测器的以上特性，将 PbS 探测器看成是一个可变电阻  $R_s$ ，它和一个与之匹配的电阻  $R_1$  串联来将外界辐射信号转化为电压信号。图 5-3 为信号处理电路原理图，图中电容  $C_1$  左端处的电压为一个随着接收的红外辐射信号的强度变化而变化的波动信号  $V_s$ 。经过隔直电容  $C_1$  滤掉直流信号后，将交流信号送入 LM324 实现反向交流放大（放大倍数为  $-R_s/R_2$ ），交流信号经过放大后为了便于输出方式的选择，需要对其进行整流和限幅，D1、D2、D3 分别对信号反向限幅、整流和正向限幅。为了有效的调节整个火焰报警器对外界红外辐射的灵敏度，加

入了电压比较器 LM393，最后通过上拉电阻 R10 和 LED 将报警信号输出。

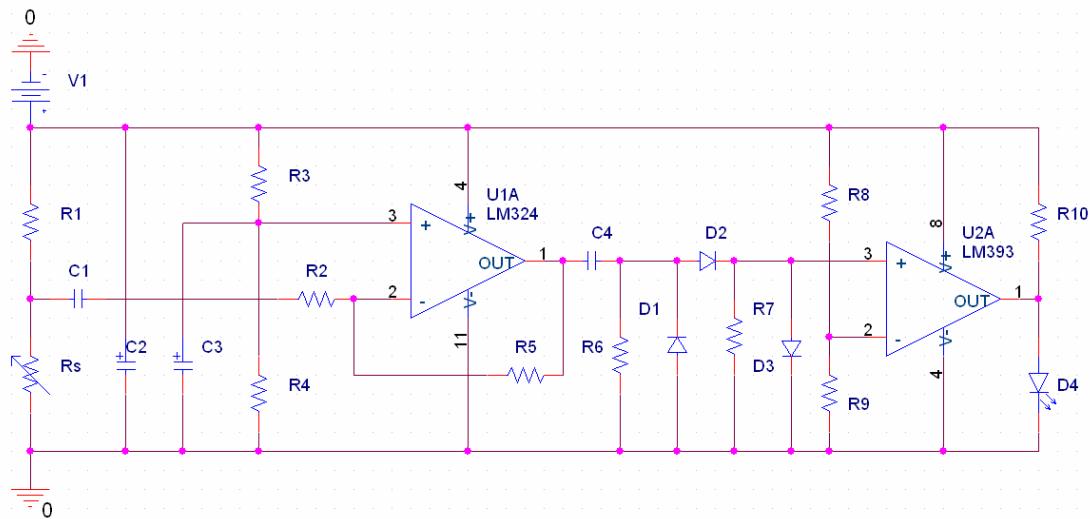


图 5-3 信号处理电路原理图

为了验证该电路能不能达到预想的报警功能，需要选择合适的电路元件然后将电路图（如图 5-4）进行模拟仿真。红外探测器接收到微弱的红外辐射后，本身电阻只是发生微弱的变化，因此可用一个电压源 Vs 和 Rs 并联代替，假设红外辐射引起的交流信号的频率是 400Hz，幅值为 50mV，其中 Cs 为交流耦合电容。交流放大为反向放大，放大倍数为 100 倍。在 Cadence Orcad9.2.3 中用 Pspice 进行模拟仿真后得到 Vs、V1、V2、V3 和 V4 的波形图如图 5-5 所示。

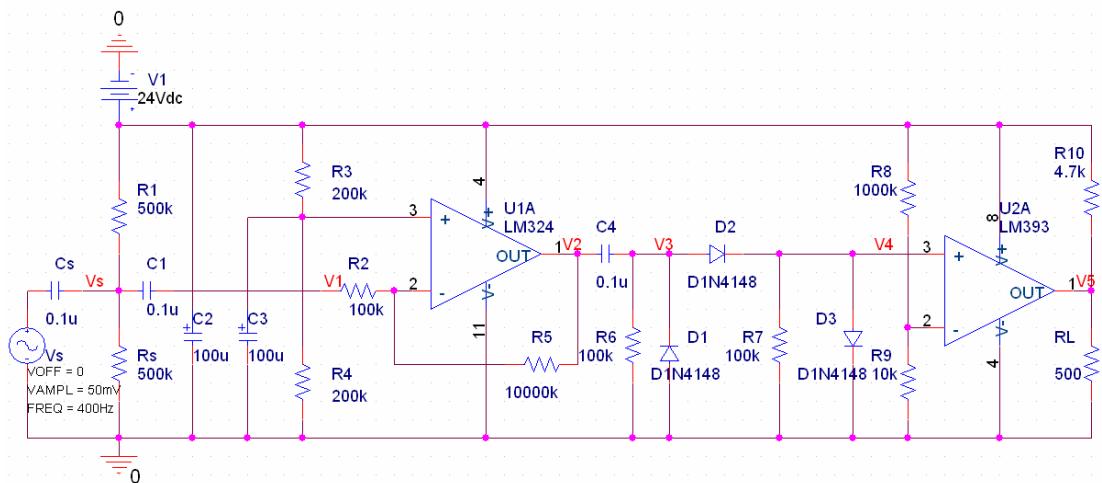


图 5-4 等效后的信号处理电路原理图

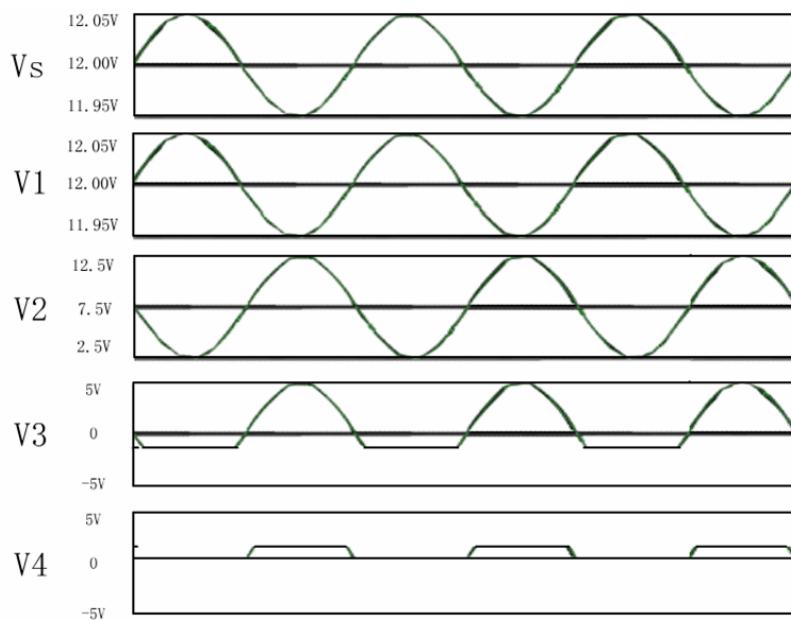


图 5-5 模拟仿真后的 Vs、V1、V2、V3 和 V4 的波形图

由图 5-5 可见，经过 D1、D2 和 D3 的限幅和整流后，进入电压比较器 LM393 的同相端的信号为幅值大约 0.6V 的方波信号，而反向端的电平值为一约 0.24V 的恒值，该值由 R8 和 R9 决定。对于电压比较器 LM393，当同相端输入电压大于反向端的时候，它输出一个高电平信号，该信号值由 R10 和 LED 决定，这里 LED 在点亮后电阻约几百欧，用  $500\Omega$  的电阻等效；当同相端输入电压小于反向端时，它输出一个低电平信号，LED 不能开启点亮，如图 5-6 所示。于是当外界红外辐射导致探测器的电阻发生微弱变化时，产生的信号经过信号处理电路处理之后点亮绿光 LED，这样就输出了报警信号。

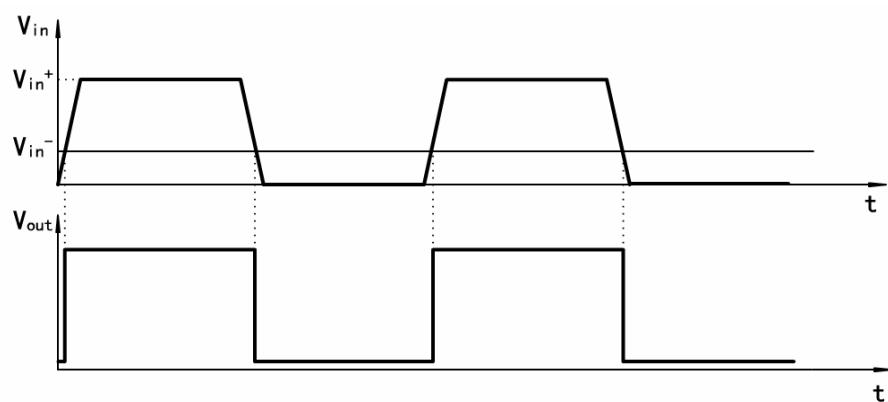


图 5-6 电压比较器 LM393 输入输出示意图

### 5.1.3 PCB 板的布线和焊接

由图 5-4 的电路原理图可以设计出该信号处理电路的印制电路板布线图, 如图 5-7 所示。通过加工, 可以制作出印制电路板, 如图 5-8。

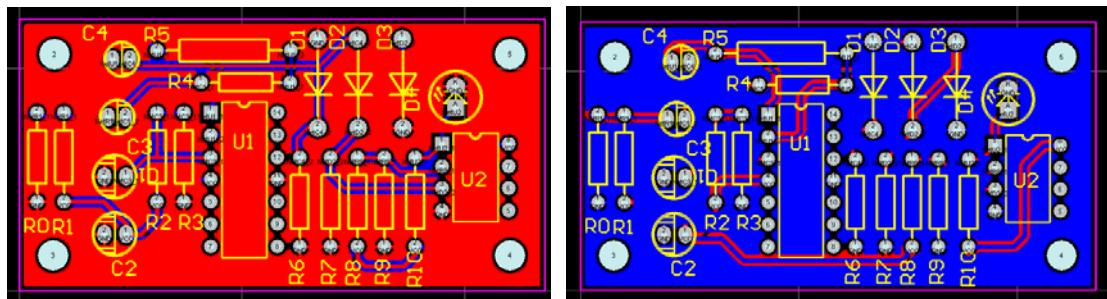


图 5-7 印制电路板布线图（正面和反面）

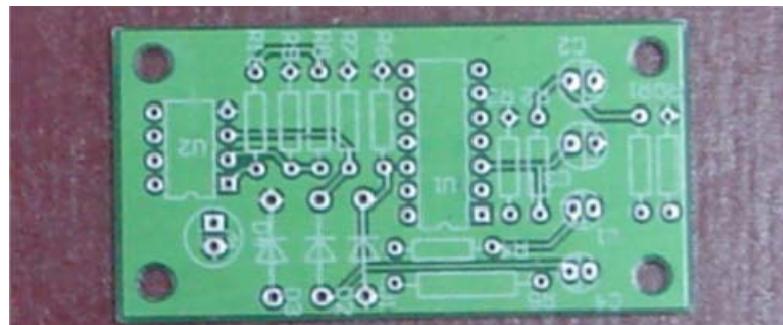


图 5-8 印制电路板实物图

在制作出印制电路板的基础上, 选择合适的电阻、电容和 IC 等, 焊接在 PCB 上, 该读出电路采用+24V 直流供电, 就形成了一个简单的火焰报警器原型, 如图 5-9 所示。

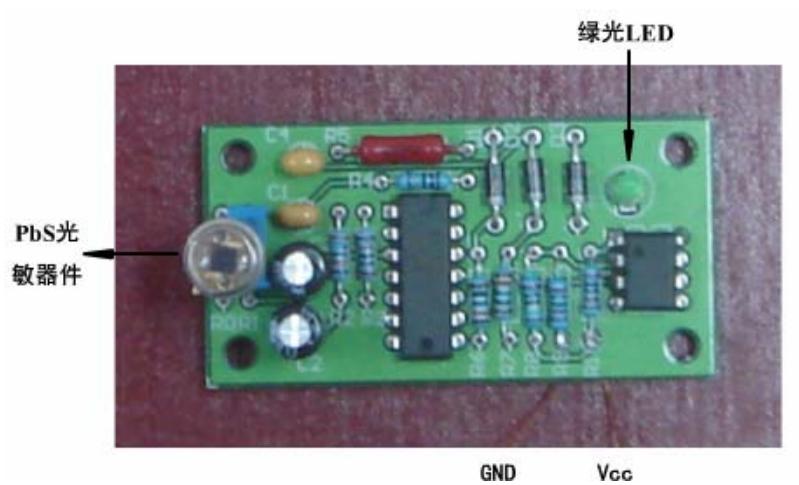


图 5-9 PbS 火焰报警器原型

## 5. 2 PbS 火焰报警器原型产品的测试

对该火焰报警器原型进行测试，该火焰报警器原型对 3cm 高的具有一定闪烁频率的打火机或者酒精灯火焰最远探测距离为 7 米，探测角度最大可到  $160^\circ$ （如图 5-10），且该火焰报警器原型对强度无变化的红外辐射无响应。

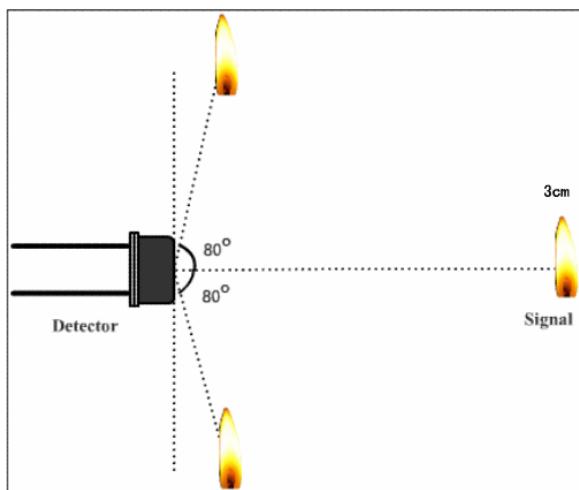


图 5-10 PbS 火焰报警器原型探测火焰示意图

## 第六章 结论

本论文主要对工作在近红外波段（ $1\sim3\mu\text{m}$ ）的硫化铅近红外探测器的制备和光电性能进行了研究。采用化学浴沉积法（CBD）在普通玻璃基片上沉积 PbS 光敏薄膜，在大气环境中采用箱式电阻炉对薄膜进行敏化处理，对薄膜的制备工艺进行了探索，对薄膜的微结构和光电性能进行了测试，然后封装成 PbS 探测器，对探测器的主要性能参数进行了测试，并设计出信号处理电路，制作了 PbS 火焰报警器原型产品，得到如下一些结果：

### 1. PbS 光敏薄膜的微结构和优化工艺：

当沉积温度为  $30^\circ\text{C}$ ，沉积时间为 60min 时，制得的薄膜膜层均匀，附着牢固，呈有光泽的银灰色，XRD 测试表明薄膜为具有（200）择优取向的面心立方结构，SEM 分析表明薄膜由方形颗粒致密堆积而成，颗粒尺寸约为  $900\text{nm}$ ； $500^\circ\text{C}$  敏化处理后，薄膜由银灰色变为蓝紫色，在晶粒间界处有含氧新相生成，择优取向度提高，颗粒尺寸变小为约  $200\text{nm}$ 。敏化前探测器对红外辐射的响应很微弱， $500\sim550^\circ\text{C}$  敏化后，择优取向度最高，光照响应最强，一般采取在  $500\sim550^\circ\text{C}$  进行高温敏化。

### 2. PbS 探测器的主要光电性能：

相对光谱响应在  $2200\text{nm}$  附近达到最大值，经过适当老化措施处理后，光电流强度有大幅度提高，但峰值响应波长几乎不变；PbS 探测器的电阻在  $-40^\circ\text{C}\sim40^\circ\text{C}$  之间随着温度的上升呈指数式下降，最佳温度使用范围为  $\leq40^\circ\text{C}$ ；PbS 探测器能够经受剧烈的环境温度（高温端为  $85^\circ\text{C}$ ，低温端为  $-40^\circ\text{C}$ ）的冲击；探测器黑体响应度  $R$  约为  $7.69\times10^2\text{ V/W}$ ，信噪比  $V_S/V_N=100$ ，比探测率  $D^*$  约为  $0.23\times10^8\text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$  ( $500\text{K}, 400, 10$ )。

### 3. 对于 PbS 火焰报警器原型产品：

对于闪烁频率约为几十 Hz 的  $3\text{cm}$  高的打火机或者酒精灯火焰最远探测距为  $7\text{m}$ ，探测角度达  $160^\circ$ 。

综上所述，本论文对 PbS 红外探测器进行了系统的研究，找到了较优的薄膜制备和敏化工艺，测试了该方法制备出的 PbS 探测器的基本性能参数，并设计出了具有一定实用价值的 PbS 火焰报警器原型，为 PbS 红外探测器的进一步应用起到了很好的促进作用。

## 致 谢

本论文的研究和撰写工作是在导师邓宏教授的悉心指导下完成的。在读硕的这几年来，邓老师的严谨的治学态度，渊博的知识，诲人不倦的精神都给我留下了深刻的印象，让我受益终生。无论是在实验过程中难题的解决，还是在课题总体方向的把握上都给我提出了很多宝贵的意见，在此论文提交之际，我向我的导师致以最崇高的敬意和最真挚的感谢。

同时，感谢课题组的陈金菊老师，她一直对我表示出了最大的支持，在整个课题研究过程中，给予了我很大的帮助。陈老师对科学的研究的一丝不苟让我印象深刻，在此表示衷心的感谢。

也要感谢师兄郑昕和微固 327 教研室的其他同学在这几年来对我的大力支持和平时的协作。

最后，感谢学院这几年来对我的培养，并祝学院有一个更美好的明天。

## 参考文献

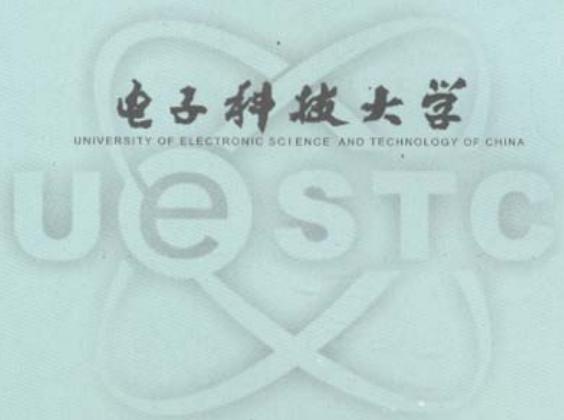
- [1] 万全. 红外探测技术及其在军事上的应用. 国防技术基础,2004,(1):19-20
- [2] 艾俐. 国外红外探测器的发展及其在制导武器中的应用. 红外技术,1996,18(3):5-11
- [3] 谭显裕. 红外目标探测器的特征及其军用前景. 光电子技术,2000,20(2):98-106
- [4] 张辉, 张建春. 热红外隐身技术与人体伪装. 上海纺织科技,2003,31(2):48-50
- [5] 齐怀琴, 李春林, 王仲杰. 红外传感器在二氧化硫监测中的应用. 齐齐哈尔大学学报,2002,18(2):89-90
- [6] 陈晓明. 黑体辐射定律及实验教学相关问题. 探讨实验室研究与探索,2009,28(5):27-29
- [7] 黄维国. 地球红外辐射对大气层外红外测温的影响. 光电工程,2009,36(5):34-39
- [8] 刘亚儒, 赵霞, 陈蕊. 红外吸收光谱法测量石油产品酸度(值). 甘肃科技,2005,21(1):108-110
- [9] 王曼霞, 赵稼祥. 国外红外材料的现状和展望. 宇航材料工艺,1996,(3):1-7
- [10] 郭瑞萍, 李静, 孙葆森. 国外红外探测器材料技术新进展. 兵器材料科学与工程, 2009,32(3):96-98
- [11] 刘少波, 李艳秋. 非制冷型热释电薄膜红外探测器的制备及应用. 激光与红外,2004,34(1):14-17
- [12] 谭显裕. 军用红外目标探测的特点、发展和应用前景. 现代防御技术,1999,27(5):53-60
- [13] 蔡毅, 潘顺臣. 红外技术在未来军事技术中的地位和作用. 红外技术, 1999,21(3):1-7
- [14] Alain Manissadjian, Philippe Trbolet, Philippe Chorier, et al. Sofradir Infrared Detector Products: The Past and the Future. SPIE. 2000, 4130-58:480-495
- [15] 李熙莹, 倪国强, 蔡娜. 红外探测系统在反巡航导弹中的应用. 激光与红外,2003,33(1):8-12
- [16] 韩文, 曹丽云, 黄剑锋. PbS薄膜的研究进展. 硅酸盐通报,2008,27(4):744-747
- [17] 韩文, 曹丽云, 黄剑锋, 等. 电压对电沉积PbS 薄膜结构和性能的影响. 武汉理工大学学报, 2008,30(10):8-10
- [18] 周东祥, 潘晓光. 电子材料与元器件测试技术. 武汉:华南理工大学出版社, 1994, 92-93
- [19] Cristina Nascu, Valentina Vomir, Ileana Pop, et al. Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition. Mater. Sci. Eng. B. 1996, 41:235-240
- [20] E.M.Larramendi, O.Calzadilla, A.Gonzalez-Arias, et al. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films. Thin Solid Films. 2001,389:301-306
- [21] E.Pentia, L.Pintilie, C.Tivarus, et al. Growth and characterization of PbS deposited on

- ferroelectric ceramics. Mater. Sci. Eng. B. 2001,80:23–26
- [22] Rakesh K. Joshi, Aloke Kanjilal, H.K. Sehgal. Solution grown PbS nanoparticle films. Appl. Surf. Sci. 2004,221:43-47
- [23] J.J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, et al. Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures. Thin Solid Films, 2003,441:104–110
- [24] S.Seghaier, N.Kamoun, R.Brini, et al. Structural and optical properties of PbS thin film deposited by chemical bath deposition. Materials Chemistry and Physics,2006,97:71-80
- [25] 白洪斌, 胡凡俊. 红外制导技术发展综述. 科技信息, 2009,(19):28-29
- [26] 付伟. 红外制导武器的现状和发展趋势. 红外技术, 1999,21(3):8-13
- [27] Tsukasa Torimoto, Susumu Takabayashi, Hirotaro Mori,et al. Photoelectrochemical activities of ultrathin lead sulfide films prepared by electrochemical atomic layer epitaxy. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002,522:33-39
- [28] S.M. Salim, O.Hamid. Growth and characterization of lead sulfide films deposited on glass substrates. Renewable Energy, 2001,24:575-580
- [29] J. Puišo, S. Tamulevicius, G. Laukaitis, et al. Growth of PbS thin films on silicon substrate by SILAR technique. Thin Solid Films, 2002, 403-404:457-461
- [30] 司俊杰,万海林,陈湘伟,等.大面积PbS光导薄膜制备工艺优化.红外技术,2007,29(3):143-146
- [31] 褚君浩.祝贺本刊顾问前主编汤定元院士80华诞.红外与毫米波学报,2000,19(3):237-240
- [32] 汤定元.关于我国红外技术发展的一些回忆. 红外技术,2000,22(1):2-7
- [33] 倪国强,秦庆旺,肖蔓君,等.中国红外成像技术发展的若干思考.科技导报,2008,26(22):88-93
- [34] S. M. Salim, O. Hamid.Growth and characterization of lead sulfide films deposited on glass substrates.Renewable Energy,2001,24(3-4):575-580
- [35] 唐茂成,恽正中,周毛兴.PbS薄膜光电导理论及其实验工作简述.成都电讯工程学院学报 1963,(3):87-97
- [36] 孙维国,胡荣武.PbS薄膜的激光敏化.激光技术,1987,12(6):34-36
- [37] 关剑秋,祝人杰,吴玉瑶,等.PbS多晶膜的研究.吉林大学自然科学学报,1980,(2):45-50
- [38] 吴启,李平.晶粒间层势垒在硫化铅多晶薄膜光电导中的作用.物理学报,1962,18(5):259-263
- [39] 杨邦朝,王文生. 薄膜物理与技术. 成都:电子科技大学,1993,17-19
- [40] 晋勇, 孙小松, 薛屹. X射线衍射分析技术. 北京: 国防工业出版社, 2008, 173-192
- [41] 常铁军,祁欣.材料近代分析测试方法. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社,2003,26-38
- [42] 彭家根. PZT热释电薄膜材料的研究:[硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学,2005,23
- [43] 章晓中. 电子显微分析. 北京: 清华大学出版社,2006,46-49

- [44] 马金鑫. 扫描电子显微镜入门. 北京:科学出版社,1985,113-145
- [45] 王俊德,陈作如. 红外线灯泡光谱辐射特性的研究. 光谱学与光谱分析,1999,2:185-186
- [46] 叶炜,刘慧,王文海,等. 新型红外探测器光谱响应测试研究. 照明工程学报,1990,10(4):33-37
- [47] 曹正东,陆申龙. -120~0℃温度范围内热敏电阻的电阻温度特性及激活能的测量.实验室研究与探索,1997(4):46-51
- [48] 朱光友, 王来. 低温时半导体负电阻温度系数热敏电阻材料杂质的激活能测量.实验室研究与探索,1998,15(6):57-59
- [49] 刘恩科,朱秉升,罗晋生,等.半导体物理. 北京:电子工业出版社,2005,126-127
- [50] 国防科学技术工业委员会. GJB1788-93. 中华人民共和国国家军用标准-红外探测器试验方法.成都:电子科技大学,2009
- [51] 陈长虹, 易新建, 熊笔锋. 基于VO<sub>2</sub>薄膜非致冷红外探测器光电响应研究. 物理学报,2001,50(3):450-452
- [52] 任青海. 高准确度红外探测器黑体探测率 (D<sup>\*</sup>) 测试仪. 计量技术,1998,(1):33-34
- [53] 顾伯奇, 康蓉. 红外焦平面探测器黑体探测率D<sub>bb</sub><sup>\*</sup>的一些问题的讨论. 红外技术,2002,24(3):1-4
- [54] V Subramanian, K K Janardanam Pillai, K R Murali, et al. Growth and Characterization of Materials for Infrared Detectors. San Diego, CA, USA, 1993
- [55] 安志伟, 袁宏永, 屈玉贵. 火焰闪烁频率的测量研究. 计算机应用,2000,20(5):66-68
- [56] 魏桂香, 姜波. 一种数字式红外火焰探测器. 北京理工大学学报,1999,19(5):660-662

## 攻硕期间取得的研究成果

- [1] 李国伟, 陈金菊, 邓宏. 硫化铅红外探测器的制备及其光电特性研究. 四川省电子学会传感技术专委会第 11 届学术年会, 2009,168-171
- [2] 李国伟, 陈金菊, 邓宏. 一种 (200) 择优取向硫化铅薄膜的制备方法. 中国, 发明专利, 2009.8,申请号: 200910167920.1



# 硕士学位论文

MASTER DISSERTATION



知网查重限时 7折 最高可优惠 120元

本科定稿，硕博定稿，查重结果与学校一致

立即检测

免费论文查重：<http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：[http://www.paperyy.com/reduce\\_repetition](http://www.paperyy.com/reduce_repetition)

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>

---

阅读此文的还阅读了：

1. 水热法制备PbS及其热电性能研究
2. 基于黑硅吸收层和多层纳米组合薄膜的红外探测器的制备及研究
3. PbS/Cu<sub>2</sub>O异质结的制备和性能表征
4. 红外探测器
5. PBS/CaCO<sub>3</sub>复合材料的制备与性能
6. PHBV/PBS共混物的性能研究
7. 石墨烯基红外探测器研究
8. 工艺过程对PBS红外探测器暗阻的影响
9. PbS红外探测器的低频噪声特性研究
10. PBS空壳微球的制备以及对基材PBS热劣化和降解性能的影响
11. 基于PbS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub>胶体量子点红外光电探测器的研究
12. 用于X射线探测器的非晶硒薄膜的制备及其性能的研究
13. 寻找PbS红外探测器的最佳稳定工作方式
14. N-PBS/HEC共混物的性能研究
15. PPC改性交联PBS的制备与性能
16. 聚氨酯/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合涂层的制备及近红外吸收性能研究
17. 《红外探测器》
18. (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末的制备及红外性能研究
19. 红外阵列探测器研究进展
20. PBS微胶囊制备工艺的研究
21. 从专利技术看MEMS红外探测器研究重点
22. 淀粉/PBS共混材料的制备与性能研究
23. 红外荧光油墨的制备及发光性能的研究
24. 远红外PET的制备及其性能研究
25. 红外探测器QWIP-RCLED技术研究

- 26. PLA/PBS/Nano-SiO<sub>2</sub>制备及性能研究
- 27. PbS红外探测器的制备和性能研究
- 28. 可完全生物降解PLA/PPA/PBS薄膜的制备与性能研究
- 29. MSM结构InGaZnO紫外探测器的制备及性能研究
- 30. 硫化铅红外探测器可靠性研究
- 31. MSM结构InGaZnO紫外探测器的制备及性能研究
- 32. 硅醇和芳香酯共聚改性PBS材料的制备与性能研究
- 33. PbS/Cu<sub>2</sub>O异质结的制备和性能表征
- 34. 可生物降解PBS包膜尿素缓释肥料的制备与性能研究
- 35. 温度对红外探测器性能影响的研究
- 36. 石墨烯/纳米铜复合材料的制备及红外性能研究
- 37. 硫化铅红外探测器最佳敏化研究
- 38. PBS/蔗渣复合材料的制备与性能
- 39. 红外探测器滤光膜的研究与制备
- 40. PbS红外探测器低频噪声物理模型及缺陷表征研究
- 41. PBS/剑麻复合材料制备与性能研究
- 42. 红外水份仪Pbs探测器
- 43. 高性能红外探测器
- 44. PbS/CdS量子点的制备及光电性能研究
- 45. 隐形红外油墨的制备及其性能测试
- 46. MnO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>红外辐射节能涂料制备与性能研究
- 47. 激光对射入侵探测器与主动红外入侵探测器性能分析
- 48. 红外伪装材料的制备与性能研究
- 49. 吹膜级PBS/PLA复合材料的制备与性能研究
- 50. MWCNTs/ZnO 雷达-红外兼容隐身材料的制备及性能研究