



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*H01L 31/18 (2023.08)*

(21)(22) Заявка: 2023124778, 27.09.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.09.2023

Дата регистрации:  
17.06.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2023

(45) Опубликовано: 17.06.2024 Бюл. № 17

Адрес для переписки:  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Абдурахимова Раяна Кахоровна (RU),  
Туленин Станислав Сергеевич (RU),  
Леонова Наталия Максимовна (RU),  
Леонова Анастасия Максимовна (RU),  
Шмыгалев Александр Сергеевич (RU),  
Суздальцев Андрей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 107315215 A, 03.11.2017. CN  
109273561 A, 25.01.2019. CN 107678247 A,  
09.02.2018. RU 2783294 C1, 11.11.2022. RU  
2236033 C2, 10.09.2004.

(54) Фоточувствительная композиция и способ ее изготовления

(57) Реферат:

Изобретение относится к материалам для фотоприборов. Способ изготовления фоточувствительной композиции включает выдержку кремниевой подложки в растворе для осаждения сульфида свинца, содержащем соль свинца (II), цитрат натрия, тиомочевину и гидроксид аммония, при этом для осаждения сульфида свинца кремниевую подложку предварительно обезжиривают в растворе  $\text{NaHCO}_3$  и обрабатывают в 35%-ом растворе КОН при комнатной температуре в течение 5 мин, после чего выдерживают в растворе для

осаждения сульфида свинца, дополнительно содержащем добавку хлорида аммония, при pH 12 и температуре 80°C. Фоточувствительная композиция содержит пленку сульфида свинца толщиной от 0,5 до 1 мкм, пленка сульфида свинца на кремнии представлена равномерно распределенными кристаллами со средним размером грани от 0,5 до 0,7 мкм. Изобретение обеспечивает повышение фоточувствительности и фотоэлектрического эффекта кремния при сохранении ее состава вплоть до температуры 150°C. 2 н.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H01L 31/18 (2023.08)*

(21)(22) Application: **2023124778, 27.09.2023**

(24) Effective date for property rights:  
**27.09.2023**

Registration date:  
**17.06.2024**

Priority:

(22) Date of filing: **27.09.2023**

(45) Date of publication: **17.06.2024** Bull. № 17

Mail address:  
**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr  
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Abdurakhimova Raiana Kakhorovna (RU),  
Tulenin Stanislav Sergeevich (RU),  
Leonova Nataliia Maksimovna (RU),  
Leonova Anastasiia Maksimovna (RU),  
Shmygalev Aleksandr Sergeevich (RU),  
Suzdaltsev Andrei Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD FOR ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: materials for photographic devices.

SUBSTANCE: method of making a photosensitive composition involves holding a silicon substrate in a solution for precipitating lead sulphide containing a lead (II) salt, sodium citrate, thiourea and ammonium hydroxide, wherein for deposition of lead sulphide silicon substrate is preliminarily degreased in NaHCO<sub>3</sub> solution and treated in 35% KOH solution at room temperature for 5 minutes, then held in solution for precipitation of lead sulphide, additionally containing

ammonium chloride additive, at pH 12 and temperature of 80°C. Photosensitive composition contains a lead sulphide film with thickness of 0.5 to 1 mcm, the lead sulphide film on silicon is represented by uniformly distributed crystals with an average face size of 0.5 to 0.7 mcm.

EFFECT: invention provides high photosensitivity and photoelectric effect of silicon while maintaining its composition up to temperature of 150°C.

2 cl, 2 dwg

**RU 2 821 170 C1**

**RU 2 821 170 C1**

Изобретение относится к материалам для фотодетекторов и устройств возобновляемой энергетики.

Фоточувствительные материалы находят все большее применение для создания устройств возобновляемой энергетики, электроники, детекторов видимого, инфракрасного и ультрафиолетового излучения. Для улучшения эксплуатационных характеристик таких устройств активно ведутся исследования, направленные на создание многослойных структур и композиций из полупроводников, диэлектриков и проводников первого рода. Использование многослойных композиций за счет суперпозиции индивидуальных свойств материалов позволяет расширить диапазон фиксируемых частот падающего излучения, повысить чувствительность и степень преобразования световой энергии с целью повышения коэффициента полезного действия устройств возобновляемой энергетики. В свою очередь, это также обеспечивает улучшение характеристик детектирующих устройств для определения инфракрасного и видимого диапазонов излучения.

В настоящее время предлагаются различные многослойные композиции из фоточувствительных и вспомогательных токоъемных материалов, при этом одними из наиболее дешевых и доступных материалов для изготовления таких композиций являются кремний и халькогениды металлов, в частности сульфид свинца. Для нанесения сульфида свинца на подложки известны физические и химические методы, среди которых наиболее простым с точки зрения аппаратурного оформления и обслуживания, наименее энерго- и материалозатратным можно считать метод гидрохимического осаждения. Благодаря низкой температуре, преимуществом метода является возможность управления функциональными свойствами (ширина запрещенной зоны, фоточувствительность, спектральный диапазон) полупроводниковых слоев путем введения легирующих добавок в процессе синтеза.

Несмотря на большое количество исследований, отсутствуют работы по гидрохимическому осаждению сульфида свинца на кремниевые подложки. Так, например, известен способ получения фоточувствительных слоев сульфида свинца, основанный на его осаждении на изолирующую подложку из раствора, содержащего соль свинца, тиомочевину, щелочной агент, этиловый спирт, сульфит натрия и нитрат марганца (US 3595690 A). Также предложен способ получения тонких пленок сульфида свинца, активных в ближнем инфракрасном диапазоне, включающий осаждение из водного раствора смеси ацетата свинца и диамида тиюгольной кислоты в присутствии цитрата натрия и гидроксида натрия (RU 2553858 C1). Изобретение позволяет получить наноструктурированные тонкие пленки сульфида свинца, что обеспечивает расширение рабочего спектрального диапазона и позволяет получать ширину запрещенной зоны в заранее указанном диапазоне за счет получения пленок с заданным заранее размером частиц.

Вместе с тем, ряд патентных источников посвящен непосредственному изготовлению рабочих устройств на основе полупроводникового сульфида свинца. Так, в US 9985153 B2 фотодетектор имеет фотоактивный слой полупроводниковых неорганических наночастиц халькогенидов (в том числе PbS), расположенный между слоем, блокирующим перенос электронов между слоями оксидов разных металлов. В CN 109564927 B предложен способ изготовления оптического датчика (детектора) содержащего оптический слой (на основе сульфида свинца) для оптического обнаружения по меньшей мере одного объекта и различные применения оптического датчика. Интересным является патент CN 106129252 B, в котором предложен способ изготовления тонкопленочных солнечных элементов на основе перовскитоподобных

оксидных соединений с участием слоя сульфида свинца, в виде трехслойной структуры - прозрачного оксида, полупроводникового халькогенида и металлического контактного слоя.

Однако все приведенные выше работы позволяют получать фоточувствительный (к инфракрасному диапазону) сульфид свинца с добирающими добавками или в наноструктурированном виде только на диэлектрических подложках, который можно успешно использовать для изготовления оптических устройств различного назначения.

Известен патент RU 2783294 C1, в котором предложен способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца на диэлектрических подложках заключается в том, что в реакционную смесь, содержащую соль свинца (II), цитрат натрия, гидроксид аммония, иодид аммония и тиомочевину, дополнительно вводят соль никеля с концентрацией 0.0005-0.004 моль/л при одновременном снижении в реакционной смеси содержания иодида аммония до 0.15 моль/л, что обеспечивает увеличение фоточувствительных свойств пленок сульфида свинца.

Наиболее близкой к заявленной группе изобретений по описанию и исполнению является фоточувствительная композиция, состоящая из пленки сульфида свинца на диэлектрической подложке, для изготовления которой предложен способ, включающий осаждение сульфида свинца из водного раствора смеси соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, тиомочевины, иодида аммония, соли никеля и иодида аммония.

Технической проблемой, на решение которой направлена группа изобретений, является изготовление простым способом из доступных материалов новой фоточувствительной композиции, позволяющей улучшить фотоэлектрохимические характеристики кремния.

Технический результат, на достижение которого направлена группа изобретений, заключается в повышении фоточувствительности и фотоэлектрического эффекта кремния при сохранении ее состава вплоть до температуры 150°C.

Для решения задачи предлагается фоточувствительная композиция, содержащая пленку сульфида свинца на подложке, при этом пленку сульфида свинца толщиной от 0.5 до 1 мкм осаждают на кремниевую подложку.

Оба используемых материала для создания фоточувствительной композиции имеют полупроводниковые свойства, однако разную кристаллическую структуру (тип алмаза и NaCl), разный тип проводимости ( $p$  и  $n$ ) и разную ширину запрещенной зоны (1.12 и 0.37 эВ). Вместе с тем, такое сочетание свойств обеспечивает наличие  $pn$ -перехода, двух разных ширин запрещенных зон без ухудшения адгезионных свойств материалов в получаемой композиции, что обеспечивает расширение спектрального диапазона поглощения падающего излучения и одновременно создает барьерный переход для реализации свойств фотопреобразователей.

Для изготовления фоточувствительной композиции предлагается способ, который как и прототип включает выдержку подложки в растворе для осаждения сульфида свинца, содержащем соль свинца (II), цитрат натрия, тиомочевину и гидроксид аммония, при этом способ отличается тем, что для осаждения сульфида свинца используют кремниевую подложку, поверхность которой предварительно обезжиривают в растворе  $\text{NaHCO}_3$ , обрабатывают в 35%-ом растворе КОН при комнатной температуре в течение 5 мин, после чего выдерживают в растворе для осаждения сульфида свинца с рН 12 и температуре 80°C, дополнительно содержащем добавку хлорида аммония.

Сущность способа изготовления данного материала заключается в том, что в ходе предварительной обработки кремниевой подложки в растворе  $\text{NaHCO}_3$  удаляются органические и механические загрязнения, а при обработке в растворе КОН происходит

текстурирование поверхности, позволяющее в дальнейшем обеспечить высокую степень поглощения падающего излучения и улучшить адгезию осаждаемого сульфида свинца к кремниевой подложке. После травления подложку промывают дистиллированной водой и погружают в раствор, содержащий цитрат натрия ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), тиомочевину ( $\text{CSN}_2\text{H}_4$ ) и ацетат свинца ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ). Эмпирически было установлено, что для получения пленки сульфида свинца с оптимальной структурой температура раствора должна составлять  $80^\circ\text{C}$ , а показатель его кислотности  $\text{pH} = 12$ .

В качестве лиганда для ионов свинца выступает  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , а  $\text{NH}_4\text{OH}$  повышает значение  $\text{pH}$  до необходимого значения 12. Хлорид аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) служит в качестве сенсibiliзирующей добавки, меняющей поверхностное сопротивление, тип проводимости (с  $p$  на  $n$ ) и морфологию пленок сульфида свинца. В результате химических реакций из раствора на кремниевой подложке осаждается слой сульфида свинца толщиной от 0.5 до 1 мкм в зависимости от длительности выдержки.

Изобретение иллюстрируется Фигурами, где на Фигуре 1 представлена микрофотография поверхности сульфида свинца, осажденного на кремниевой подложке, а на Фигуре 2 - типичная зависимость фотоэлектрохимического отклика, зафиксированного для экспериментального образца фоточувствительного материала.

Экспериментальные образцы фоточувствительных композиций, состоящих из сульфида свинца на кремниевой подложке, изготавливали следующим образом. Поверхность коммерческой кремниевой подложки КР-00 предварительно очищали от загрязнений в растворе  $\text{NaHCO}_3$  с последующей отмывкой в дистиллированной воде в течение 2 мин с целью получения равномерных по толщине и хорошо сцепленных с кремнием слоев сульфида свинца. Затем производили травление поверхности в растворе  $\text{KOH}$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. После этого подложку промывали и кипятили в дистиллированной воде в течение 10 мин. Готовые подложки при помощи специального фторопластового держателя размещали в реакторе из молибденового стекла с раствором, содержащим  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (хч),  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (чда),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (чда),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (чда) и  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  (хч). Осаждение проводили в термостатируемых условиях с использованием термостата марки LOIP LT-112b с точностью поддержания температуры  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Температура ( $80^\circ\text{C}$ ) и время (90 мин) осаждения пленок  $\text{PbS}$  были подобраны эмпирически.

Элементный состав полученных образцов сульфида свинца на кремнии определяли атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Морфологию образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Мира 3 (Tescan, Чешская Республика) с приставкой Oxford Instruments X Max. Фазовый состав и параметры химических связей определяли методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием дифрактометра Bruker (Corporation, Германия) и спектрометра "Renishaw U1000" (Великобритания). Фотоэлектрохимические измерения проводили в электролите из ацетонитрила с 0,1 М тетрабутиламмоний хлорида и 0,0025 М этилвиологендийодида (99,9%, Sigma-Aldrich) в кювете из кварцевого стекла. При измерениях в качестве квази-электрода сравнения и противоэлектрода использовали платину. В ходе измерений потенциал исследуемого образца меняли от значения потенциала разомкнутой цепи до -1 В (по сравнению с Pt электродом) при скорости сканирования 10 мВ/с с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab 302N (Metrohm, Нидерланды). Эту процедуру проводили с периодическим включением/выключением света солнечного симулятора LCS-100 (Oriel, США) с фильтром AM1.5G

и интенсивностью света  $100 \text{ мВт/см}^2$ .

В результате экспериментов были получены образцы фоточувствительных материалов, которые, согласно анализам, были представлены слоем сульфида свинца на кремниевой подложке.

5 На Фигуре 1 приведена типичная микрофотография поверхности осажденного сульфида свинца, на котором видно, что образец представлен равномерно распределенными кристаллами сульфида свинца со средним размером грани  $0.5-0.7$  мкм. Согласно энергодисперсионному и спектральному анализу, в полученных образцах содержание свинца составило  $80-83 \text{ мас. } \%$ , а серы -  $11-16 \text{ мас. } \%$ , остальное - кремний с подложки. Наличие химических связей, характерных для сульфида свинца, подтверждено методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света также изучена термическая устойчивость полученных образцов сульфида свинца на кремниевой подложке. Показано, что при температуре выше  $150^\circ\text{C}$  образцы подвергаются окислению в кислородсодержащей атмосфере.

15 На Фигуре 2 приведены зависимости фотоэлектрохимического отклика для исходной обезжиренной и обработанной в растворе КОН кремниевой подложки (Si) и экспериментального образца фоточувствительной композиции (Si+PbS), полученной вышеописанным способом. Из Фигуры 2 следует, что при уменьшении величины фотоэлектрического эффекта (разница катодных токов образца при освещении и без освещения), суммарный ток композиции возрастает даже при отключенном освещении. Это указывает на повышение фоточувствительности полученного образца.

#### (57) Формула изобретения

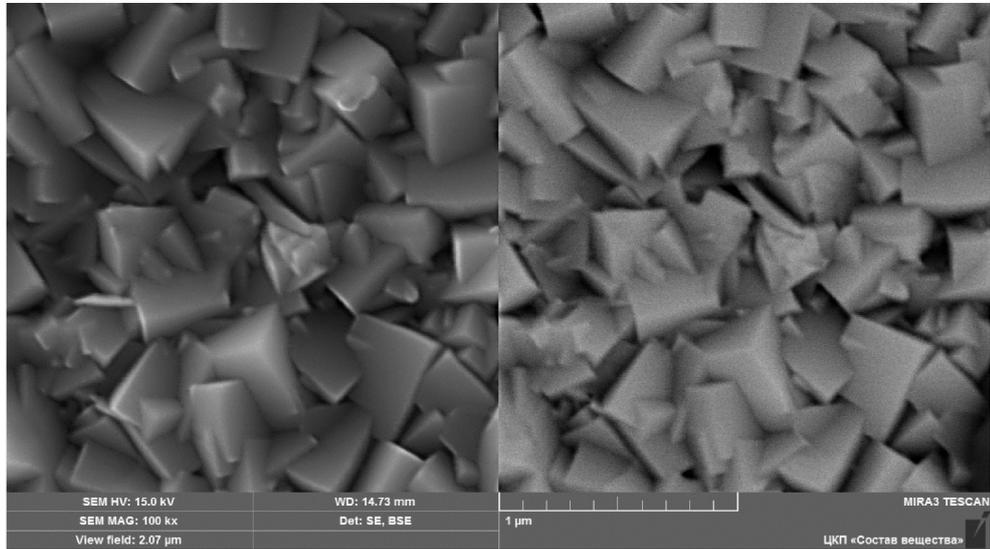
25 1. Фоточувствительная композиция, содержащая пленку сульфида свинца на кремниевой подложке, отличающаяся тем, что пленка сульфида свинца на кремнии представлена равномерно распределенными кристаллами со средним размером грани от  $0,5$  до  $0,7$  мкм.

30 2. Способ изготовления фоточувствительной композиции, включающий выдержку подложки в растворе для осаждения пленки сульфида свинца, содержащем соль свинца (II), цитрат натрия, тиомочевину и гидроксид аммония, отличающийся тем, что для осаждения пленки сульфида свинца на кремнии, представленной равномерно распределенными кристаллами со средним размером грани от  $0,5$  до  $0,7$  мкм, используют кремниевую подложку, которую предварительно обезжиривают в растворе  $\text{NaHCO}_3$  и обрабатывают в  $35\%$ -ом растворе КОН при комнатной температуре в течение  $5$  мин, после чего выдерживают в растворе для осаждения сульфида свинца, дополнительно содержащем добавку хлорида аммония, при  $\text{pH } 12$  и температуре  $80^\circ\text{C}$ .

40

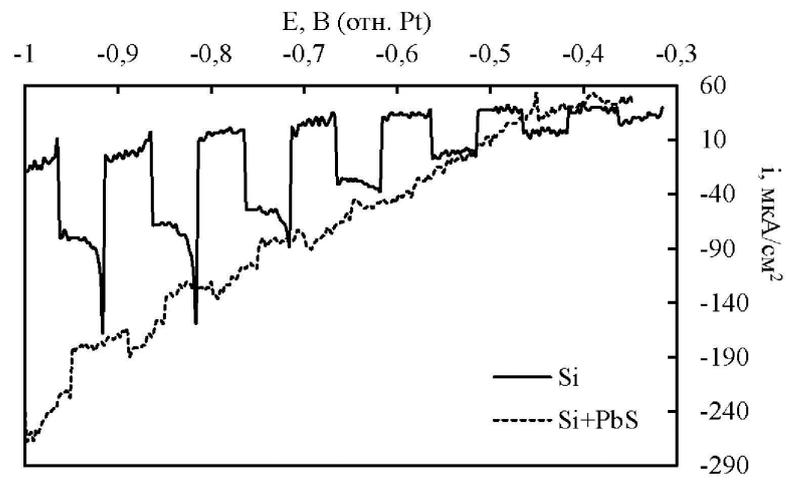
45

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2