



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
H01L 21/223 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024101601, 24.01.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.01.2024

Дата регистрации:  
13.08.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.01.2024

(45) Опубликовано: 13.08.2024 Бюл. № 23

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

(72) Автор(ы):

Маскаева Лариса Николаевна (RU),  
Окулова Анастасия Игоревна (RU),  
Марков Вячеслав Филиппович (RU),  
Поздин Андрей Владимирович (RU),  
Смольников Максим Игоревич (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: RU 2553858 C1, 20.06.2015. RU  
2783294 C1, 11.11.2022. RU 2236033 C2,  
10.09.2004. US 3595690 A1, 27.07.1971. US 3017296  
A1, 16.01.1962.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

(57) Реферат:

Использование: для создания изделий оптоэлектроники, работающих в ближней инфракрасной области спектра. Сущность изобретения заключается в том, что способ получения тонких пленок сульфида свинца, фоточувствительных в ближнем инфракрасном диапазоне, включает осаждение их из водного раствора смеси соли свинца, цитрата натрия, гидроксида аммония, тиомочевины, йодида

аммония, при этом для увеличения фоточувствительных свойств пленок в реакционную смесь дополнительно вводят соль лантана в количестве от 0.0005 до 0.005 моль/л при содержании йодида аммония в пределах 0.16-0.18 моль/л. Технический результат обеспечение возможности увеличения фоточувствительных свойств пленок сульфида свинца. 1 ил.

RU  
2 824 776  
C1

RU  
2 824 776  
C1

Наименование параметра	Примеры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (прото тип)
Концентрация соли лантана, ммоль/л	0.3	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0	1.0	1.0	0.0	0.0
Концентрация йодида аммония, моль/л	0.16	0.16	0.17	0.18	0.18	0.17	0.14	0.20	0.16	0.15
Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	3420	5730	8100	7120	5050	3340	3010	2860	1870	3480

Фиг. 1

RU 2824776 C1

RU 2824776 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*H01L 21/223 (2024.01)*

(21)(22) Application: **2024101601, 24.01.2024**

(24) Effective date for property rights:  
**24.01.2024**

Registration date:  
**13.08.2024**

Priority:

(22) Date of filing: **24.01.2024**

(45) Date of publication: **13.08.2024** Bull. № 23

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Maskaeva Larisa Nikolaevna (RU),  
Okulova Anastasiia Igorevna (RU),  
Markov Viacheslav Filippovich (RU),  
Pozdin Andrei Vladimirovich (RU),  
Smolnikov Maksim Igorevich (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) **METHOD OF PRODUCING PHOTSENSITIVE LEAD SULPHIDE FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: various technological processes.

SUBSTANCE: use to create optoelectronic products operating in the near infrared region. Essence of the invention consists in the fact that the method of producing thin films of lead sulphide, which are photosensitive in the near infrared range, involves precipitation thereof from an aqueous solution of a mixture of a lead salt, sodium citrate, ammonium

hydroxide, thiourea, ammonium iodide, wherein lanthanum salt is additionally added to reaction mixture in amount of 0.0005 to 0.005 mol/l at content of ammonium iodide in range of 0.16–0.18 mol/l to increase photosensitive properties of films.

EFFECT: possibility of increasing photosensitive properties of lead sulphide films.

1 cl, 1 dwg

**RU 2 824 776 C1**

**RU 2 824 776 C1**

Наименование параметра	Примеры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (прото тип)
Концентрация соли лантана, ммоль/л	0.3	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0	1.0	1.0	0.0	0.0
Концентрация йодида аммония, моль/л	0.16	0.16	0.17	0.18	0.18	0.17	0.14	0.20	0.16	0.15
Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	3420	5730	8100	7120	5050	3340	3010	2860	1870	3480

Фиг. 1

RU 2824776 C1

RU 2824776 C1

Изобретение относится к получению оптоэлектронных материалов, а именно фоточувствительных пленок сульфида свинца для изготовления фотодетекторов видимого и инфракрасного излучения.

Известно, что фоточувствительные пленки сульфида свинца получают как с использованием термического вакуумного испарения, спрей-пиролиза, молекулярной эпитаксии, так и путем химического осаждения из водных растворов. Одним из перспективных методов синтеза пленок PbS в настоящее время является химическое осаждение из водных растворов, отличающееся аппаратурной простотой и легкостью управления процессом. Для придания осаждаемым пленкам сульфида свинца фоточувствительных свойств одним из распространенных приемов является введение в реакционную смесь различных легирующих добавок и оксидантов. Вводимые добавки могут оказывать значительное влияние на процесс зародышеобразования и кинетику роста пленок, их морфологию, состав и как следствие на их полупроводниковые и оптические свойства [Курбатов Л.Н. Очерк истории приемников инфракрасного излучения на основе халькогенидов свинца // Вопросы оборонной техники. 1995. Сер. 11. В. 3(146), 4(147). С. 3. 1996. В. 1-2. С. 3].

Так, в работах [V.M. Simic, Z.B. Marinkovich. Influence of impurities on photosensitivity of chemically deposited lead sulfide layers. J. Infrared Phys. 1968. Vol. 8. No. 8. P. 189-195. Z.B. Marinkovich, V.M. Simic. Influence of conditions of PbS layers preparation on their short wavelength limit of transmission and grain size. J. Infrared Phys. 1970. Vol. 10. No. 4. P. 187-190] исследовалось влияние добавок в реакционную смесь  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  на фоточувствительные свойства осажденных тиомочевинной слоев PbS. Авторами было установлено, что их введение приводит к увеличению индукционного периода процесса осаждения пленок и вместе с этим к росту величины фотоответа образцов более, чем на порядок по сравнению с нелегированными образцами. Влияние продолжительности индукционного периода на фоточувствительность пленок авторы связывают с накоплением в слоях в течение индукционного периода некоторого количества среднего и основного карбоната свинца, образующихся в результате поглощения щелочной реакционной смесью  $\text{CO}_2$  из воздуха. Образующиеся таким образом примесные фазы создают акцепторные уровни в решетке PbS с возбуждающей энергией 0.21 эВ, являющиеся «ловушками» для электронов, оптимизируя таким путем концентрацию носителей заряда и увеличивая уровень фотоответа осаждаемых пленок. Однако полученные в этих работах пленки не обладали практически важными свойствами.

В работе [Quanjiang Lv, Rongfan Li, Liangchao Fan and et. al. High Detectivity of PbS Films Deposited on Quartz Substrates: The Role of Enhanced Photogenerated Carrier Separation // Sensors 2023, 23, 8413] методом химического осаждения на кварцевые подложки из раствора, содержащего ацетат свинца, тринатрийцитрат, гидроксид калия и тиомочевину в соотношении 1:2:5.7:2, были получены пленки PbS толщиной до 2000 нм. Однако без проведения операции сенсibilизации путем термообработки осажденные слои не имели фоточувствительных свойств. Изготовленные на основе термообработанных при 650°C пленок фотодетекторы обладали токовой чувствительностью около  $1.67 \text{ A}\cdot\text{Вт}^{-1}$  и обнаружительной способностью до  $1.22 \times 10^{10} \text{ см}\cdot\text{Гц} / 2\cdot\text{Вт}^1$ . Существенным недостатком указанного способа получения фоточувствительных пленок PbS является использование дополнительной операции сенсibilизации при относительно средних значениях фотоэлектрических характеристик.

Известен способ получения фоточувствительных слоев сульфида свинца, основанный на их осаждении из раствора, содержащего соль свинца, тиомочевину, щелочь, этиловый

спирт, сульфит натрия и нитрат марганца (см. пат. США №3595690, кл. 117-211, опубл. 1971 г.). Для приготовления осаждаемого раствора использовались две ванны. В первой ванне готовился раствор, содержащий щелочной раствор соли свинца, а второй раствор содержал тиомочевину, сульфит натрия и 0.5 мл 0.1 молярного раствора нитрата марганца. Затем полученные растворы сливали вместе в реактор, в котором и проводилось осаждение фоточувствительного слоя в течение 5-30 мин. Основным недостатком данного способа - большая величина постоянной времени получаемых слоев при том, что величина интегральной чувствительности пленок в ИК-области спектра фактически не удовлетворяет потребностям современной оптоэлектронной аппаратуры.

В работе [Маскаева Л.Н. и др. Влияние допантов на функциональные свойства химически осажденных пленок PbS // Бутлеровские сообщения/ 2017. Т. 51, № 7. С. 115-125] для получения фоточувствительных пленок сульфида свинца в цитратно-аммиачную реакционную смесь, содержащую ацетат свинца, цитрат натрия, аммиак, тиомочевину, йодид аммония в качестве допирующих агентов вводили соли кадмия, меди (II), железа (II), галлия, магния. Было показано, что при введении солей магния, кальция, галлия до концентрации 1.0 ммоль/л повышается вольт-ваттная чувствительность пленок к видимому и ИК-излучению в 3-4 раза по сравнению со слоями, полученными без легирующих добавок.

Введение в качестве легирующей добавки соли кальция в подобную по составу реакционную смесь, по мнению авторов [Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. Структурные, оптические и фоточувствительные свойства пленок PbS, осажденных в присутствии CaCl<sub>2</sub> // ФТП. 2018.Т. 53. Вып. 2. С. 174-180], оказало значительное влияние на фотоэлектрические свойства пленок PbS. Пленки осаждали из водного раствора, содержащего ацетат свинца, цитрат натрия, водный раствор аммиака, йодида аммония и тиомочевину. Легирование проводилось хлоридом кальция (CaCl<sub>2</sub>) в интервале концентраций от 0 до 5 ммоль/л. С увеличением содержания в реакционной смеси концентрации CaCl<sub>2</sub> вольт-ваттная чувствительность элементов 5×5 мм на основе осажденных пленок увеличивается с 27 до 41 В/Вт. Приведенные значения вольт-ваттной чувствительности все же заметно уступают предъявляемым к фотодетекторам на основе PbS требованиям по значениям пороговых фотоэлектрических характеристик в сравнении с коммерческими образцами.

В патенте РФ № 2783294 C1 [Маскаева Л.Н., Борисова Е.С., Поздин А.В., Марков В.Ф. Способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца. Гос. регистрация в реестре изобретений РФ от 12.10.2022], который нами был взят в качестве прототипа, фоточувствительные слои PbS получали с помощью химического осаждения из реакционной ванны, содержащей соль свинца, тиомочевину, цитрат натрия, гидроксид аммония, йодид аммония при концентрации 0.15 моль/л при введении в раствор соли никеля в количестве от 0.0005 до 0.004 моль/л. Осаждение проводилось на подложки из диэлектрического материала. Авторам благодаря введению в реакционную смесь йодида аммония и соли никеля удалось добиться более высоких значений вольт-ваттной чувствительности по сравнению с образцами, синтезированными в других условиях. Наиболее высокие значения вольт-ваттной чувствительности были получены для химически осажденных пленок PbS при содержании в реакционной смеси 0.15 моль/л йодида аммония и 1-3 ммоль/л соли никеля. Она составила 3200-3600 В/Вт при облученности от АЧТ 573К  $3 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> и напряжении смещения 20 В/мм.

Отметим, что требования, предъявляемые в настоящее время к фотоприемникам для

ближнего инфракрасного спектрального диапазона, диктуют необходимость создания приборов на основе сульфида свинца, обладающих близкими к предельным значениям фотоэлектрическими характеристиками при относительно малой величине постоянной времени. При этом фотодетекторы должны обладать высокими значениями  
5 фоточувствительности как при работе в комнатных условиях, так и при относительно глубоком охлаждении.

Основным недостатком способа, приведенного в качестве прототипа, является недостаточная для решения многих практических задач фоточувствительность получаемых пленок, связанная, вероятно, с неоптимальной концентрацией носителей  
10 заряда в них.

Технической проблемой, на решение которой направлено изобретение, является повышение фотоэлектрических свойств осаждаемых пленок сульфида свинца.

Техническим результатом, на достижение которого направлено изобретение, является увеличение фоточувствительности пленок сульфида свинца по отношению к видимому  
15 и инфракрасному излучению.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Способ получения тонких пленок сульфида свинца, фоточувствительных в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, включающий осаждение их из водного раствора смеси соли свинца, цитрата натрия, гидроксида аммония, тиомочевины, йодида аммония,  
20 отличающийся тем, что с целью увеличения фоточувствительности пленок реакционная смесь дополнительно содержит соль лантана в количестве от 0.0005 до 0.005 моль/л при содержания иодида аммония в количестве 0.16-0.18 моль/л.

Изобретение характеризуется ранее неизвестными из уровня техники существенными признаками, заключающимися в том, что:

25 - реакционная смесь для осаждения пленок сульфида свинца содержит соль лантана в качестве допанта, что способствует вхождению его в кристаллическую решетку PbS и созданию в ней, учитывая различные заряды ионов свинца  $Pb^{2+}$  и лантана  $La^{3+}$ , анионных вакансий, наличие которых способствует созданию ловушек для неосновных (электронных) носителей заряда, оптимизируя их концентрацию и повышая тем самым  
30 фоточувствительные свойства пленок к оптическому излучению;

- содержание йодида аммония по сравнению с прототипом составило 0.16-0.18 моль/л, что обеспечивает усиление эффекта самокомпенсации носителей за счет легирующего действия, и способствует приближению их концентрации к концентрации, характерной для собственного полупроводникового сульфида свинца, что соответственно повышает  
35 его фоточувствительные свойства.

Совокупность вышеперечисленных признаков позволяет достичь технического результата, заключающегося в значительном увеличении фоточувствительности пленок сульфида свинца, обуславливая, таким образом, улучшение его функциональных свойств.

40 Процесс синтеза пленок сульфида свинца в общем виде может быть реализован следующим образом.

Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакционную смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, тиомочевины, а также соли лантана. В полученную реакционную смесь с помощью фторопластового держателя погружают подготовленную подложку из диэлектрического  
45 материала. Реактор устанавливают в жидкостный термостат, нагретый до 353 К. После осаждения пленки ее тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе, затем измеряют вольт-ваттную чувствительность и другие фотоэлектрические характеристики. Измерения проводили на специализированном стенде К54.410

(изготовитель завод “Кварц”), где в качестве источника излучения использовалось АЧТ 573К, обеспечивающее облученность в плоскости прибора  $3 \times 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Устанавливаемое напряжение смещения на образце составляло 20 В/мм.

Пример 1.

5 Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, состоящую из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *хлорида лантана* в растворе составляла 0.0005 моль/л (0.5 ммоль/л), а содержание йодида аммония 0.16 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность пленки составила 3420 В/Вт.

Пример 2.

15 Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *нитрата лантана* в растворе составляла 0.007 моль/л (0.7 ммоль/л), а содержание йодида аммония 0.16 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 5730 В/Вт.

Пример 3

25 Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *ацетата лантана* в растворе составляла 0.001 моль/л (1 ммоль/л) при содержании йодида аммония 0.17 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 8100 В/Вт.

Пример 4.

35 Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *сульфата лантана* в растворе составляла 0.003 моль/л (3 ммоль/л) при содержании йодида аммония 0.18 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 7120 В/Вт.

Пример 5.

45 Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *хлорида лантана* в растворе составляла 0.005 моль/л (5 ммоль/л) при содержании йодида аммония 0.18 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового

держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 5050 В/Вт.

5 Пример 6.

Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *нитрата лантана* в растворе составляла 0.007 моль/л (7 ммоль/л) при содержании иодида аммония 0.17 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 3340 В/Вт.

15 Пример 7.

Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *нитрата лантана* в растворе составляла 0.001 моль/л (1 ммоль/л) при содержании иодида аммония 0.14 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 3010 В/Вт.

25 Пример 8.

Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, соли лантана, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *нитрата лантана* в растворе составляла 0.001 моль/л (1 ммоль/л) при содержании иодида аммония 0.20 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 2860 В/Вт.

35 Пример 9.

Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом соль лантана в растворе *отсутствовала*, а содержание иодида аммония составляло 0.16 моль/л. Далее в полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 1870 В/Вт.

Пример 10 (по прототипу).

45 Предварительно в стеклянном реакторе готовят реакцию смесь из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, тиомочевины с рассчитанными концентрациями. При этом соль лантана в растворе *отсутствовала*, а содержание иодида аммония составляло 0.15 моль/л. Далее в

полученный раствор с помощью фторопластового держателя погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проходил в течение 90 минут при температуре 353 К. Далее после промывки и сушки измеряли вольт-ваттную чувствительность пленки, значение которой составило 3480 В/Вт.

Условия химического синтеза пленок PbS и их вольт-ваттная чувствительность по приведенным выше примерам 1-10 представлены в фигуре 1, где приведена взаимосвязь значений вольт-ваттной чувствительности пленок PbS и условий их химического синтеза.

Из результатов, приведенных в фигуре 1, можно сделать вывод о том, что при содержании соли лантана в реакционной смеси от 0.0005 до 0.005 моль/л и концентрации иодида аммония в пределах 0.16-0.18 моль/л фоточувствительность пленок PbS превышает аналогичные значения для прототипа. При этом максимальное значение чувствительности достигается при введении в реакционную смесь 0.001 моль/л (1 ммоль/л) соли лантана.

Действие добавки соли лантана, как отмечалось выше, связано, по нашему мнению, с вхождением его в кристаллическую решетку PbS в качестве примеси замещения, а, учитывая различные по величине заряды ионов свинца  $Pb^{2+}$  и лантана  $La^{3+}$ , создает в ней точечные дефекты в виде анионных вакансий. Их образование способствует созданию ловушек для неосновных (электронных) носителей заряда, оптимизируя их концентрацию. Как было отмечено ранее Patli [E. Patli, *Materials used in semiconductor devices*. Mir, 1968] сульфид свинца с высокой концентрацией электронов не обладает заметной фотопроводимостью. Оптимальные результаты по фоточувствительности получаются, когда в пленке уменьшается число свободных носителей, и она приобретает дырочный тип проводимости. По экспериментальным данным, полученным Scanlon [Scanlon W.W. *Solid State Phys.*, 1959, 9, 83], слой должен иметь близкий для собственного (беспримесного) сульфида свинца концентрацию носителей (около  $2.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).

По результатам локального элементного анализа (EDX) в полученных пленках PbS установлено до 0.03 масс. % лантана. Сравнение ионных радиусов  $Pb^{2+}$ ,  $La^{3+}$  и  $Ni^{2+}$  (соответственно 120, 101 и 69 пм) демонстрирует в соответствии с правилами изоморфизма возможность и высокую вероятность замещения свинца в кристаллической решетке PbS на лантан. При этом для никеля, используемого в прототипе, из-за значительных различий в радиусах элементов такой процесс будет маловероятным.

Что касается поддержания в реакционной смеси содержания йодида аммония в пределах 0.15-0.18 моль/л для увеличения фоточувствительных свойств пленок PbS, то такой уровень добавки приводит к усилению эффекта самокомпенсации носителей в полупроводниковом слое сульфида свинца за счет легирующего действия йода. Механизм самокомпенсации донорного действия галогенов в халькогенидах металлов был ранее описан в работах [V.I. Kaidanov, S.A. Nemov, Yu.I. Ravich, A.Yu. Dereza, *Semicond.*, 1985, 19(10), 1857-1860; M.K. Zhitinsky, S.A. Nemov and V.I. Proshin, *Semicond.*, 1990, 24(6), 1116-1118; S.A. Nemov, M.K. Zhitinsky and V.I. Proshin, *Semicond.*, 1991, 25(1), 114-117].

Результатом его действия в полученных пленках PbS является изменение концентрации носителей заряда за счет возрастания содержания дефектов. Концентрация собственных носителей заряда для пленок PbS, осажденных при введении в реакционный раствор 0.16 моль/л йодида аммония, по результатам холловских измерений составила  $8.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что почти на два порядка меньше, чем для нелегированного сульфида свинца.

Таким образом, можно предположить, что при обеспечении в процессе синтеза пленок PbS заявленных условий возникает синергетический эффект, связанный с резким

повышением их фоточувствительных свойств за счет оптимизации концентрации носителей заряда в результате легирующего действия лантана и йода. При этом полученные слои отличаются также аномально низкими значениями постоянной времени, составляющими 50-60 мкс.

5

(57) Формула изобретения

Способ получения тонких пленок сульфида свинца, фоточувствительных в ближнем инфракрасном диапазоне, включающий осаждение их из водного раствора смеси соли свинца, цитрата натрия, гидроксида аммония, тиомочевины, йодида аммония, отличающийся тем, что для увеличения фоточувствительных свойств пленок в реакционную смесь дополнительно вводят соль лантана в количестве от 0.0005 до 0.005 моль/л при содержании йодида аммония в пределах 0.16-0.18 моль/л.

15

20

25

30

35

40

45

## Способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца

Наименование параметра	Примеры									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 (прото тип)
Концентрация соли лантана, ммоль/л	0.3	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0	1.0	1.0	0.0	0.0
Концентрация йодида аммония, моль/л	0.16	0.16	0.17	0.18	0.18	0.17	0.14	0.20	0.16	0.15
Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	3420	5730	8100	7120	5050	3340	3010	2860	1870	3480

Фиг. 1