



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 21/21 (2023.08); G03C 1/705 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023106959, 23.03.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.03.2023Дата регистрации:  
28.11.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.03.2023

(45) Опубликовано: 28.11.2023 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Маскаева Лариса Николаевна (RU),  
Марков Вячеслав Филиппович (RU),  
Бельцева Анастасия Викторовна (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: Марков В.Ф., Шнайдер А.В.,  
Миронов М.П., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н.  
Получение высокочувствительных к ИК-  
излучению пленок PbS, осажденных из  
галогенидсодержащих растворов,  
Перспективные материалы, 2008, № 3, с.28-32.  
RU 2783294 C1, 11.11.2022. RU 2553858 C1,  
20.06.2015. US 4101452 A1, 18.07.1978. US 3595690  
A1, 27.07.1971. CN 107315215 A, (см. прод.)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения и может быть использовано в изделиях оптоэлектроники, работающих в ближней инфракрасной области спектра, лазерной и сенсорной технике. Способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца включает осаждение их из водного раствора, содержащего соль свинца (II), цитрат натрия, гидроксид аммония, тиомочевину, йодид

аммония. При этом в реакционную смесь дополнительно вводят перманганат калия в количестве 0,05-7,0 ммоль/л. Содержание иодида аммония составляет 0,15-0,20 моль/л. Обеспечивается увеличение фоточувствительности пленок сульфида свинца по отношению к видимому и инфракрасному излучению. 1 ил., 1 табл., 9 пр.

(56) (продолжение):

03.11.2017.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01G 21/21* (2006.01)  
*G03C 1/705* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C01G 21/21 (2023.08); G03C 1/705 (2023.08)*

(21)(22) Application: **2023106959, 23.03.2023**

(24) Effective date for property rights:  
**23.03.2023**

Registration date:  
**28.11.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **23.03.2023**

(45) Date of publication: **28.11.2023 Bull. № 34**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Maskaeva Larisa Nikolaevna (RU),  
Markov Viacheslav Filippovich (RU),  
Beltseva Anastasiia Viktorovna (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 FOR OBTAINING PHOTSENSITIVE LEAD SULPHIDE FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: semiconductor materials science.

SUBSTANCE: used in optoelectronics products operating in the near-infrared region of the spectrum, laser and sensor technique. A method for producing photosensitive lead sulfide films involves deposition from an aqueous solution containing lead (II) salt, sodium citrate, ammonium hydroxide, thiourea,

ammonium iodide. In this case, potassium permanganate is additionally introduced into the reaction mixture in an amount of 0.05-7.0 mmol/l. The ammonium iodide content is 0.15-0.20 mol/l.

EFFECT: increased photosensitivity of lead sulfide films with respect to visible and infrared radiation.

1 cl, 1 dwg, 1 tbl, 9 ex

**RU 2 808 317 C1**

**RU 2 808 317 C1**

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

Одним из перспективных методов синтеза фоточувствительных пленок сульфида свинца в настоящее время является химическое осаждение из водных растворов, отличающееся технологической простотой и легкой управляемостью процесса. Одним из распространенных приемов обеспечения требуемых фоточувствительных свойств осаждаемых слоев сульфида PbS является введение в их состав различных легирующих добавок и проведение процесса синтеза в присутствии, так называемых, веществ-оксидантов:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др. Введение их в реакционную смесь оказывают значительное влияние на процесс зародышеобразования, индукционный период, морфологию, состав пленок и, как следствие, на их полупроводниковые и фотоэлектрические свойства, в первую очередь за счет включения в пленку кислородсодержащих фаз [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].

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 различных металлов, солей  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  и других веществ на величину фотоответа осажденных слоев PbS. Авторами была, например, установлена взаимосвязь между уровнем фоточувствительности и продолжительностью индукционного периода начала процесса осаждения: введение в реакционную смесь некоторых добавок приводит к росту индукционного периода, что способствует значительному повышению фотоответа осаждаемых пленок PbS. Вводимые соединения оказывают влияние на скорость зародышеобразования, взаимодействуя с компонентами реакционной системы, состав первичных частиц и процесс их формирования. Влияние продолжительности индукционного периода на фоточувствительность пленок авторы указанных статей связывают с накоплением в слоях в течение индукционного периода некоторого количества кислородсодержащих соединений, в частности, среднего и основного карбоната свинца, образующихся в результате поглощения щелочной реакционной системой  $\text{CO}_2$  из воздуха. Эти соединения, предположительно, создают акцепторные уровни в решетке PbS, создающие «ловушки» для электронов, оптимизируя, таким образом, концентрацию основных носителей, что приводит к росту фоточувствительности пленок сульфида свинца. При этом отметим, что до настоящего времени отсутствует общепринятые представления о механизме фотопроводимости в пленках сульфида свинца.

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 повышения фотответа пленок сульфида свинца в качестве сенсibiliзирующих добавок в используемую цитратно-аммиачную реакционную смесь вводили для сравнения соли кадмия, меди (II), железа (II), галлия, магния. Авторами было показано, что введение в реакционную смесь солей магния, кальция, галлия до концентрации 1.0 ммоль/л повышает вольт-ваттную чувствительность пленок PbS к видимому и ИК-излучению в 3-4 раза по сравнению со слоями, полученными без легирующих добавок.

Известен способ получения фоточувствительных слоев сульфида свинца, основанный

на их осаждении на изолирующую подложку из раствора, содержащего соль свинца, тиомочевину, щелочь, этиловый спирт, сульфит натрия и нитрат марганца (см. пат. США №3595690, кл. 117-211, опубли. 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 фотопроводимости получаемых слоев. При этом величина интегральной чувствительности в ИК-области спектра для осаждаемых при этом пленок не всегда удовлетворяет потребностям современной ИК-аппаратуры.

В работе [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] было показано, что существенное сенсibiliзирующее действие на пленки PbS оказывает введение в раствор в качестве легирующей добавки соли хлорида кальция. В работе тонкие пленки сульфида свинца осаждали с использованием в качестве основных реактантов ацетата свинца, цитрата натрия, водного раствора аммиака, йодида аммония и тиомочевины. Вводимая в реакционную систему добавка хлорида кальция (CaCl<sub>2</sub>) составляла до 5 ммоль/л. Авторы показали, что введение в реакционную смесь соли кальция с увеличением ее содержания в ней постепенно повышает вольт-ваттная чувствительность сенсорных элементов пленок 5×5 мм до 41 В/Вт. Полученные значения вольт-ваттной чувствительности все же заметно уступают предъявляемым к пленкам PbS требованиям по созданию высокочувствительных ИК-детекторов и фотоприемных устройств с близкими к пороговым фотоэлектрическими характеристиками.

В работе [Марков В.Ф., Шнайдер А.В., Миронов М.П., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н. Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов// Перспективные материалы. 2008. No 3. С.28-32], которая была взята нами в качестве прототипа, фоточувствительные слои PbS получали с помощью химического осаждения из реакционной ванны, содержащей соль свинца (0.05 моль/л), тиомочевину (0.7 моль/л), цитрат натрия (0.4 моль/л), гидроксид аммония (5.0 моль/л) и добавки солей галогенидов аммония (NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>I) в количестве до 0.4 моль/л. Осаждение проводилось на диэлектрические подложки из ситалла. Галогеносодержащие добавки резко увеличивают величину фотоответа пленок сульфида свинца, который возрастает в ряду NH<sub>4</sub>Cl < NH<sub>4</sub>Br < NH<sub>4</sub>I. Введение в реакционную ванну указанных солей, замедляя скорость осаждения сульфида свинца за счет образования слаборастворимых соединений, изменяет состав, морфологию и текстуру осаждаемых пленок и приводит к их сенсibiliзации к излучению в ближней ИК-области спектра. Допированные галогенид-ионами пленки за счет эффекта самокомпенсации носителей обладают квазисобственным типом проводимости до относительно низких рабочих температур. Авторам, благодаря введению галогенидов аммония в реакционную смесь 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 0.25 моль/л йодида аммония. Она составила около 1200 В/Вт при облученности 3·10<sup>-4</sup> Вт/см<sup>2</sup> от источника АЧТ 573К.

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

ближнего спектрального ИК-диапазона, диктуют необходимость создания приборов на основе сульфида свинца, обладающих близкими к предельным значениям фотоэлектрическими характеристиками, а также и малой величиной постоянной времени. При этом фотодетекторы должны обладать высокими значениями фоточувствительности в широком температурном диапазоне как при работе в комнатных условиях, так и при относительно глубоком охлаждении.

Основным недостатком способа приведенного в качестве прототипа является недостаточная для широкого практического использования фоточувствительность получаемых пленок, связанная с условиями синтеза, не обеспечивающими оптимальную концентрацию носителей заряда в них. В частности, присутствие в реакционной смеси прототипа 0.25 моль/л иодида аммония снижает толщину пленок и, соответственно, поглощение ими оптического излучения из-за ингибирования процесса химического осаждения.

Технической проблемой, на решение которой направлено изобретение, является низкие фотоэлектрические характеристики осаждаемых пленок сульфида свинца.

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

Сущность изобретения заключается в следующем.

Способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца на подложки из диэлектрических материалов из водного раствора реакционной смеси, содержащей соль свинца (II), цитрат натрия, гидроксид аммония, тиомочевину, иодид аммония, отличающийся тем, что реакционная смесь дополнительно содержит перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в определенном количестве при снижении концентрации иодида аммония.

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

- реакционная смесь для осаждения пленок сульфида свинца содержит перманганат калия в качестве допанта, что способствует формированию в составе пленок примесных кислородсодержащих фаз ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$  и др.) за счет высоких окислительных свойств  $\text{KMnO}_4$ . Образование кислородсодержащих соединений в составе пленок  $\text{PbS}$  будет способствовать созданию ловушек для неосновных носителей заряда и приводить к повышению фотоотклика осаждаемых слоев;

- содержание иодида аммония по сравнению с прототипом было уменьшено на 20-40% (0.15-0.20 против 0.25 моль/л), что создает возможность увеличить толщину осаждаемых пленок с 200 до, примерно, 300 нм и, соответственно, повысить поглощение ими принимаемого излучения, способствуя тем самым росту фотоответа.

Совокупность вышеперечисленных признаков позволяет достичь технического результата, заключающегося в увеличении фоточувствительности пленок сульфида свинца, обуславливая, таким образом, улучшение его пороговых фотоэлектрических характеристик.

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, иодида аммония, тиомочевины, а также соли никеля с рассчитанными концентрациями реактантов. В полученную реакционную смесь на фторопластовом держателе погружают подготовленную подложку из диэлектрического материала (ситалл, кварц, фотостекло).

Реактор устанавливают в жидкостный термостат, нагретый до 353 К. После осаждения пленки ее тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе, затем с использованием алмазного скрайбера выделяли образцы 10×10 мм и на их основе формировали путем нанесения никелевых проводящих контактов чувствительные элементы 5×5 мм. Для изготовленных элементов измеряли их вольтговую и вольт-ваттную чувствительность. Измерения проводили на экспериментальном стенде К54.410 (производство завода "Кварц"), где в качестве источника излучения использовалось АЧТ (абсолютно черное тело) 573К, обеспечивающее облученность в плоскости прибора  $3 \times 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Устанавливаемое напряжение смещения на образце составляло 25 В/мм.

#### Пример 1

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевини с заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 0.05 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.20 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 1470 В/Вт.

#### Пример 2

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевини с заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 0.1 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.18 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 2280 В/Вт.

#### Пример 3

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевини с заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 0.2 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.15 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 2810 В/Вт.

#### Пример 4

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевини с заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 0.2 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.20 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная

чувствительность образца пленочного составила 3390 В/Вт.

#### Пример 5

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевина с 5 заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 1.0 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.15 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при 10 температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 3510 В/Вт.

#### Пример 6

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата 15 натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевина с заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 5.0 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.20 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при 20 температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 2040 В/Вт.

#### Пример 7

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата 25 натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, перманганата калия, тиомочевина с заранее рассчитанными концентрациями. При этом концентрация *перманганата калия* в растворе составляла 7.0 ммоль/л, а содержание иодида аммония 0.20 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при 30 температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 1390 В/Вт.

#### Пример 8

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата 35 натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, тиомочевина с заранее рассчитанными концентрациями. При этом *перманганат калия* в раствор не вводился, а содержание иодида аммония составляло 0.20 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки в реакторе проводился в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и 40 сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 1080 В/Вт.

#### Пример 9 (по прототипу)

Предварительно в реакторе готовят реакцию смесь, соблюдая определенный порядок сливания реагентов, состоящий из водных растворов соли свинца (II), цитрата 45 натрия, гидроксида аммония, иодида аммония, тиомочевина с заранее рассчитанными концентрациями. При этом *перманганат калия* в раствор не вводился, а содержание иодида аммония составляло 0.25 моль/л. Далее в полученный раствор погружали обезжиренную подложку из диэлектрического материала. Процесс осаждения пленки

в реакторе проводился в течение 90 минут при температуре 353 К. После промывки и сушки измеренная вольт-ваттная чувствительность образца пленочного составила 1180 В/Вт.

Условия химического синтеза пленок PbS и их вольт-ваттная чувствительность по приведенным выше примерам 1-9 представлены в таблице 1.

Из результатов, приведенных в таблице 1, можно сделать вывод о том, что при содержании *перманганата калия* в реакционной смеси от 0.05 до 7.0 ммоль/л и концентрации иодида аммония 0.15-0.20 моль/л вольт-ваттная чувствительность пленок PbS превышает значения для пленок прототипа практически втрое. Дополнительное введение в раствор  $\text{KMnO}_4$  способствует существенному повышению фотоответа пленок, причем зависимость чувствительности от концентрации перманганата калия имеет экстремальный характер.

15

Наименование параметра	Примеры								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (про-тотип)
Концентрация перманганата калия, ммоль/л	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	5.0	7.0	0.00	0.00
Концентрация иодида аммония, моль/л	0.20	0.18	0.15	0.20	0.15	0.20	0.20	0.20	0.25
20 Вольт-ваттная чувствительность, В/Вт	1470	2280	2810	3390	3510	2040	1390	1080	1180

Максимальное значение чувствительности достигается при введении в реакционную смесь около 1.0 ммоль/л перманганата калия. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{KMnO}_4$  сопровождается постепенным снижением фотоответа. Можно предположить, что пленка, осажденная при 1.0 ммоль/л  $\text{KMnO}_4$  и 0.15 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакторе, имеет концентрацию основных носителей (дырок) близкую к оптимальной за счет присутствия и определенного содержания, способствующих этому примесных кислородсодержащих фаз, и особенностей ее микроструктуры. Таким образом, комбинированное введение легирующих добавок ( $\text{NH}_4\text{I}$  и  $\text{KMnO}_4$ ) в реакционную ванну предполагает возникновение в системе синергетического эффекта, связанного с повышением фоточувствительных свойств пленок PbS.

С целью идентификации примесных соединений, осажденных пленках нами был применен комплекс спектральных методов исследования, включающих комбинационную и ИК-спектроскопию. Анализ спектров комбинационного рассеяния показал присутствие в пленках  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  двух примесных фаз PbO и  $\text{PbSO}_4$ . Их образование можно объяснить окислением сульфида свинца по реакциям 1 и 2:



О наличии в пленках сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$  можно судить по полосам пропускания в КР-спектрах  $943 \text{ cm}^{-1}$  и  $947 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующим валентные колебания связи сера-кислород в  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионе с небольшим смещением в низкочастотную область по сравнению с частотой  $966 \text{ cm}^{-1}$ , приведенной в [G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer, A. Neckel. Vibrational Spectroscopy. 1993. 5(1), 85].

В свою очередь, приведенные на фиг. 1 инфракрасные спектры поглощения пленок PbS, осажденных в присутствии различных добавок, в случае  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4)$ ,  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4$ ,

$\text{NH}_4\text{I}$ ) содержат полосы  $1747\text{ cm}^{-1}$  и  $1455.49$  и  $1746.2\text{ cm}^{-1}$ , которые следует отнести к карбонат-иону в  $\text{PbCO}_3$ , образующемуся в результате поглощения  $\text{CO}_2$  из воздуха щелочной реакционной смесью. Указанная принадлежность колебательных частот  
 5  $1741$  и  $1435\text{ cm}^{-1}$  согласуется с данными, приведенными в [М.Н. Brooker. Can. J. Chem. 1983. 61(3), 494].

В свою очередь на ИК-спектре пленки  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$  в диапазоне частот  $835\text{-}809\text{ cm}^{-1}$  впервые обнаружена полоса пропускания на частоте  $833\text{ cm}^{-1}$ , характерная для  
 10 пентаоксида диioda  $\text{I}_2\text{O}_5$  [О.Н. Ellestad. Acta Chem. Scand. B: Organic chemistry and biochemistry. 1981. 35 (3), 155]. Образование этой светочувствительной фазы обязано присутствием примесной фазы  $\text{PbO}$ , которая в щелочной среде выступает в качестве окислителя йодид ионов  $\text{I}^-$ , взаимодействуя с ними по реакции 3:



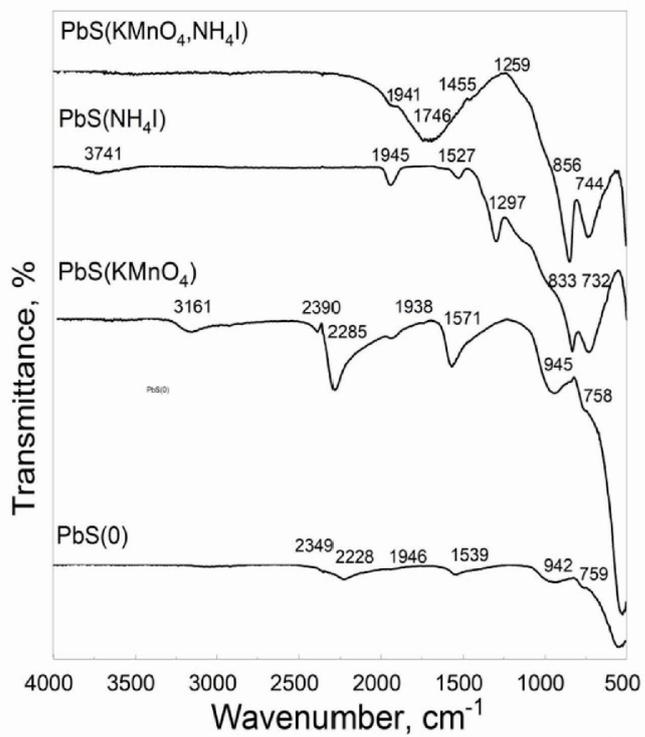
Дополнительное введение в реактор помимо йодида аммония еще и окислителя в виде  $\text{KMnO}_4$  сопровождается сдвигом полосы пропускания с  $833\text{ cm}^{-1}$  в  
 высокочастотную область до  $856\text{ cm}^{-1}$  и повышением ее интенсивности. Это можно  
 20 интерпретировать как повышение содержания  $\text{I}_2\text{O}_5$  в пленке  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  за счет дополнительного окисления ионов  $\text{I}^-$  перманганат-ионами  $\text{MnO}_4^-$  по реакции 4:



Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении в реакционную смесь комбинированной добавки  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  возникают условия, способствующие увеличению образования оптически активной фазы  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Можно утверждать, что именно это является одной из главных причин возрастания фотосоответа для осаждаемых пленок  $\text{PbS}(\text{KMnO}_4, \text{NH}_4\text{I})$  по сравнению с  $\text{PbS}(\text{NH}_4\text{I})$ , синтезируемых  
 30 с использованием только добавки  $\text{NH}_4\text{I}$ . Отметим также, что полученные слои сульфида свинца, отличаются относительно низкими измеренными значениями постоянной времени, составляющими 40-60 мкс, обеспечивающими их высокое быстродействие.

#### (57) Формула изобретения

35 Способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца, включающий осаждение их из водного раствора, содержащего соль свинца (II), цитрат натрия, гидроксид аммония, тиомочевину, йодид аммония, отличающийся тем, что в реакционную смесь дополнительно вводят перманганат калия в количестве от 0,05 до 7,0 ммоль/л, при этом содержание в растворе йодида аммония составляет 0,15-0,20  
 40 моль/л.



Фиг. 1