

УДК. 549.328

## **ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ-ДОПАНТОВ I-VII ГРУПП НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS**

**А.В. Бельцева<sup>1</sup>, Н.А. Форостяная<sup>1</sup>, Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина. 620002, Екатеринбург.

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России. 620137,  
Екатеринбург.

[avbeltseva@mail.ru](mailto:avbeltseva@mail.ru)

### **Аннотация**

В работе изучено влияние металлов-допантов I-VII групп Периодической системы на морфологию и фотоэлектрические характеристики пленок PbS при введении их солей в реакционную смесь при химическом осаждении (CBD).

### **Введение**

Важный инструмент изменения полупроводниковых и фотоэлектрических свойств пленок PbS при химическом осаждении – допирование химическими элементами. Авторами [1-3] показано, что вводимые в реактор соли AgNO<sub>3</sub>, HgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> снижают уровень фотоответа, а SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> приводят к обратному эффекту: к росту фоточувствительности слоев PbS более чем на порядок. В настоящей работе,

являющейся продолжением исследований по химическому осаждению пленок сульфидов металлов, рассмотрено влияние представителей солей металлов I-VII групп Периодической системы на морфологию и фотоэлектрические свойства пленок PbS.

### **Методика эксперимента**

Пленки PbS, легированные Cu(II), Cd, Mg, Ga, Fe(II), получали химическим осаждением тиомочевинной на ситалловых подложках при фиксированных концентрациях компонентов реакционной смеси и варьировании концентрации допантов от 0 до 1 ммоль/л.

Электронно-микроскопические исследования пленок выполнены на растровом электронном микроскопе Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV.

Фотоэлектрические характеристики PbS измеряли на стенде К.54.410 с использованием в качестве ИК-излучателя АЧТ 573 К на частоте модуляции оптического потока 1000 Гц и напряжении смещения 100 В. Облученность в плоскости прибора составляла  $3 \cdot 10^{-4}$  В/Вт.

### **Результаты и обсуждения**

Для установления влияния добавок исследуемых солей Cu(I), Ca, Cd, Mg, Ga, Fe(II) на вероятность образования твердой фазы анализировали соотношения произведений растворимости PbS и сульфидов металлов-допантов. Расчетом показано, что при введении в реакционную смесь солей Cu(I), Cd, Ga менее вероятно образование фазы PbS по сравнению с CuS, CdS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,

катализирующими зародышеобразование сульфида свинца, а соли Mg, Fe и Ca напротив ингибируют его.

Объектом исследования являлись пленки PbS, легированные обсуждаемыми элементами. Как видно из рис. 1, слои имеют различную архитектуру: чистому PbS (рис. 1а) характерна плотная однородная микроструктура, составленная из частиц неправильной формы со сглаженной огранкой и размерами зерен ~30–40 нм.

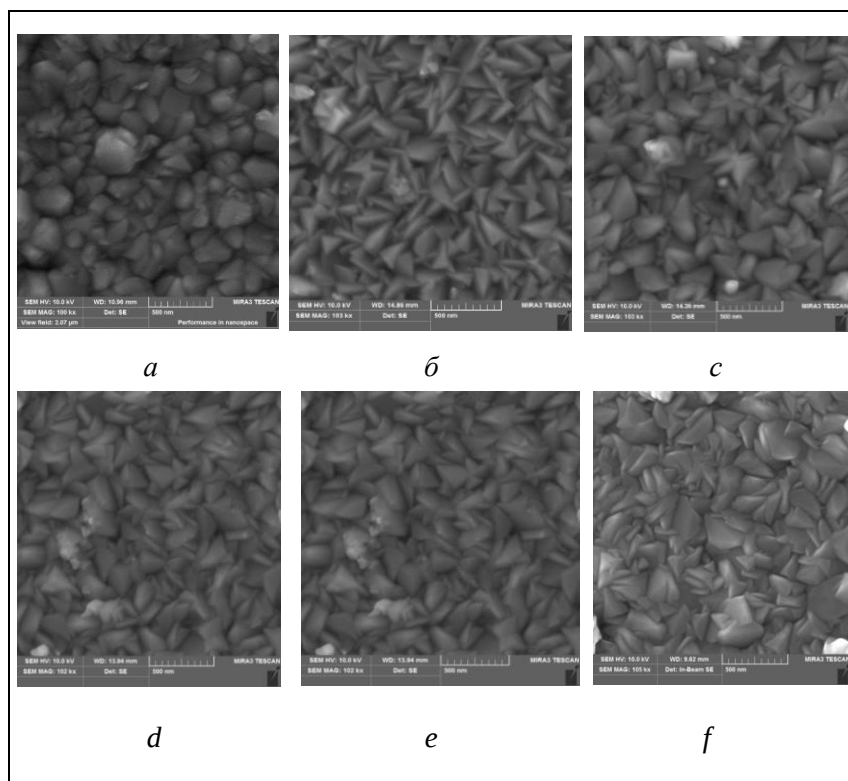


Рисунок 1– Микрофотографии пленок PbS, полученных без допирующих добавок (а) и с добавками солей Cu(II) (b), Cd (c), Mg (d), Ga (e), Fe(II) (f). Концентрация допирующих добавок – 0.1 ммоль/л.

Добавка соли  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cd}$  в реакционную смесь приводит к нарушению огранки кристаллитов полиэдрической формы  $\text{PbS}$  (рис.1 b,c). Более разнородную поверхность демонстрируют пленки, полученные из растворов, содержащих солей  $\text{Mg}$  (рис. 1d) и  $\text{Fe}$  (рис. 1f). В структуре слоев присутствуют крупные глобулы. На микроструктуру пленок влияет зародышеобразование, зависящее от произведений растворимости сульфидов металлов, участвующих в процессе.

Очевидно, что изменение морфологии пленок  $\text{PbS}$ , полученных из реакционной смеси, содержащих соли  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ , отразится на сенсibilизации к оптическому излучению в видимой и ИК-области спектра. Зависимость вольт-ваттной чувствительности  $S_u$  синтезированных пленок  $\text{PbS}$  как функции концентрации вводимых в реакционный раствор добавок обсуждаемых солей (рис.2) подтверждает сенсibilизирующее действие солей  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$  в большей степени, чем  $\text{Ga}$ , а соли  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  снижают вольт-ваттную характеристику слоев  $\text{PbS}$ .

Если рассматривать механизм влияния на фотоэлектрические свойства полученных пленок примесных солей  $p$ -элементов, таких как  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  и  $\text{Ga}$ , то их роль пока не вполне ясна. Можно предположить, что  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$  на этапе зарождения пленки  $\text{PbS}$  улучшают его фоточувствительные характеристики за счет увеличения продолжительности индукционного периода процесса осаждения, способствуя включению в состав слоя кислородсодержащих примесных фаз, в том числе в виде продуктов активного гидролиза сульфидов этих металлов. Влияние ионов  $\text{Ga}$  возможно на этапе процесса зарождения твердой фазы  $\text{PbS}$ , поскольку  $\text{GaS}$  имеет более низкую, чем  $\text{PbS}$  растворимость, поэтому инициирует гетерогенное

зародышеобразование с формированием пленки с меньшими по размеру кристаллитами в ее составе.

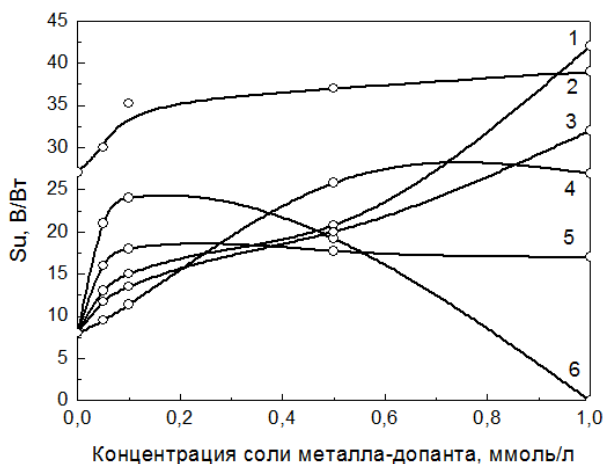


Рисунок 2—Зависимости вольт-ваттной чувствительности  $S_u$  пленок PbS от концентрации в реакционной смеси допирующей добавки соли Mg (1), Ca (2), Cd (3), Ga (4), Fe(II) (5), Cu(II) (6).

Среди *d*-элементов, рассмотренных в работе, к которым относятся Cu(II), Cd, Fe(II), то их влияние на фотоэлектрические свойства слоя PbS проявляется в меньшей степени. Введение соли Cu(II) приводит даже к снижению вольт-ваттной чувствительности пленки PbS с повышением ее содержания до 1,0 ммоль/л в реакторе. Механизм этого влияния не вполне ясен и требует дополнительного изучения, в том числе с учетом вклада в изменение полупроводниковых свойств PbS анионной компоненты, вводимых в реакционную смесь допирующих солей металлов.

## **Заключение**

Гидрохимическим осаждением получены пленки PbS, сформированные из частиц размерами от 20 до 60 нм. Введение магния, кальция и кадмия в реакционную смесь обеспечивает повышение вольт-ваттной чувствительности пленок в 3-4 раза, а в присутствии соли меди до 1 ммоль/л полностью исчезает.

## **Финансирование работы**

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 20-48-660041p\_a и 18-29-11051мк.

## **Список литературы**

1. Influence of impurities on photosensitivity of chemically deposited lead sulfide layers / V.M. Simic, Z.B. Marinkovich // J. Infrared Phys. 1968.Vol 8. No8. P.189–195.
2. Influence of conditions of PbS layers preparation on their short wavelength limit of transmission and grain size/ Z.B. Marinkovich, V.M. Simic // J. Infrared Phys. 1970. Vol. 10. No 4. P. 187–190.
3. Influence of calcium doping on structural, morphological and optical properties of chemically deposited PbS films / L.N. Maskaeva [and et.al.] J. alloys and compounds. 2018. Vol. 766. P.402-409
4. Структура, оптические и фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца, легированных стронцием и барием /Л.Н. Маскаева [и др.] // ФТП. 2020. Т.54. №10. С.1041-1061.