

Влияние условий гидрохимического осаждения на фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца

© Боков¹ Тимофей Сергеевич, Бискаев¹ Григорий Сергеевич,
Поздин¹ Андрей Владимирович, Маскаева^{1,2*+} Лариса Николаевна

¹ Кафедра физической и коллоидной химии. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002.

Свердловская область. Россия. Тел.: +7 (343) 375-93-18. E-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

² Кафедра химии и процессов горения. Уральский институт ГПС МЧС России.
ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022. Свердловская область. Россия. Тел.: +7 (343) 360-81-68.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: ионные равновесия, гидрохимическое осаждение, сульфит натрия, сульфид свинца, темновое сопротивление, вольтовая чувствительность.

Аннотация

Сульфид свинца PbS рассматривается в настоящее время как один из наиболее востребованных функциональных узкозонных (0.41 эВ при 300K) полупроводников для инфракрасного диапазона спектра (0.4-3.1 мкм). Он применяется в таких устройствах, как высокочувствительные фотоприёмные устройства, приборы контроля высокотемпературных технологических процессов в металлургии, селективные сенсоры для определения токсичных соединений как в воздушной, так и водной среде, а также в качестве материала для гелиоэнергетики нового поколения. Благодаря легированию пленок PbS появляется возможность повышения их фотоэлектрических характеристик. В настоящей работе проведено исследование влияния легирующей добавки сульфита натрия Na₂SO₃ на толщину, морфологию и фотоэлектрические свойства тонких пленок PbS. Предварительно проведенный анализ ионных равновесий в реакционной системе «Pb(NO₃)₂ – NaOH – Na₂SO₃ – N₂H₄CS» позволил расчетным путем определить преобладающие комплексы и концентрационные условия образования PbS и примесной фазы в виде Pb(OH)₂ с учетом размера зародышей критического радиуса. Введение в реакционную смесь сульфита натрия приводит к ингибированию гидролитического разложения тиомочевина и, следовательно, к снижению скорости образования сульфида свинца. В результате при варьировании концентрации Na₂SO₃ от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л в реакционной ванне гидрохимическим осаждением на ситалловой подложке при температуре 298K в течение 180 минут получены пленки PbS толщиной от 380 до 350 нм. Фотоэлектрическими исследованиями установлено, что введение легирующей добавки в виде Na₂SO₃ обеспечивает формирование фоточувствительных тонкопленочных слоев, причем с увеличением концентрации соли свинца в реакционной смеси в 5 раз, фоточувствительность свежесозданных пленок повышается с 230 до 1000 мкВ. Выдержка этих пленок PbS в течение 2 часов при 353K привела к высокой фоточувствительности, достигающей 2000 мкВ. Высказано предположение, что этот эффект обусловлен образованием кислородсодержащих соединений на поверхности тонкопленочных слоев сульфида свинца.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н. Влияние условий гидрохимического осаждения на фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.85. №1. С.51-61. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-51

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н. Влияние условий гидрохимического осаждения на фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.12. №1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-51/ROI-jbc-RB/26-12-1-2

The output for citing the English online version of the article:

Timofey S. Bokov, Grigory S. Biskaev, Andrey V. Pozdin, Larisa N. Maskaeva. The influence of hydrochemical deposition conditions on the photovoltaic properties of lead sulfide films. *Butlerov Communications В*. 2026. Vol.12. No.1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-51/ROI-jbc-B/26-12-1-2

Литература

- [1] J. Kim, E.K. Ampadu, E. Oh, H. Choi, H.-Y. Ahn, S.-H. Cho, W.J. Choi, J.Y. Byun. Photocurrent spectra for above and below bandgap energies from photovoltaic PbS infrared detectors with graphene transparent electrodes. *Current Applied Physics*. **2020**. Vol.20. P.445-450. DOI:10.1016/j.cap.2020.01.006.
- [2] U. Chalapathi, S.H. Park, W.J. Choi. Chemically deposited Sn-doped PbS thin films for infrared photodetector applications. *Applied Physics A*. **2021**. Vol.127. P.645. DOI:10.1007/s00339-021-04792-3.
- [3] T. Fu. Research on gas-sensing properties of lead sulfide-based sensor for detection of NO₂ and NH₃ at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2009**. Vol.140. Iss.1. P.116-121. DOI:10.1016/j.snb.2009.03.075.
- [4] V.V. Burungale, R.V. Devan, S.A. Pawar, N.S. Harale, V.L. Patil, V.K. Rao, P.S. Patil. Chemically synthesized PbS nanoparticulate thin films for a rapid NO₂ gas sensor. *Materials Science-Poland*. **2016**. Vol.34. Iss.1. P.204-211. DOI:10.1515/msp-2016-0001.
- [5] I.V. Zarubin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, N.V. Zarubina, M.V. Kuznetsov. Chemical sensors based on a hydrochemically deposited lead sulfide film for the determination of lead in aqueous solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. **2017**. Vol.72. Iss.3. P.327-332. DOI:10.1134/S1061934817030145.
- [6] E.Y. Muslih, B. Munir, M.M. Khan. Advances in chalcogenides and chalcogenides-based nanomaterials such as sulfides, selenides, and tellurides. *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts, Micro and Nano Technologies*. **2021**. P.7-31. DOI:10.1016/B978-0-12-820498-6.00002-0.
- [7] Маскаева Л.Н., Шемякина А.И., Марков В.Ф., Сарыева Р.Х. Прогнозирование условий химического осаждения и морфология наноструктурных пленок сульфида цинка. *Журнал прикладной химии*. **2015**. Т.88. №9. С.1271-1281. [L.N. Maskaeva, A.I. Shemyakina, V.F. Markov, R.Kh. Saryeva. Prediction of chemical deposition conditions and microstructure of nanocrystalline films of zinc sulfide. *J. Applied Chemistry*. **2015**. Vol.88. Iss.9. P.115-125. (Russian)].
- [8] M.S. Akhtar, Y.G. Alghamdi, M.A. Malik, R.M.A. Khalil, S. Riaz, S. Naseem. Structural, optical, magnetic and half-metallic studies of cobalt doped ZnS thin films deposited via chemical bath deposition. *Journal of Materials Chemistry C*. **2015**. Vol.3. Iss.27. P.6755-6763. DOI:10.1039/c5tc90114f.
- [9] K. Mandal, S. Ghose, M. Mandal, D. Majumder, S. Talukdar, I. Chakraborty, S.K. Panda. Notes on useful materials and synthesis through various chemical solution techniques, chemical solution synthesis for materials design and thin film device applications. *Chemical Solution Synthesis for Materials Design and Thin Film Device Applications*. **2021**. P.29-78. DOI:10.1016/B978-0-12-819718-9.00011-X.
- [10] S. Günes, K.P. Fritz, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, S. Kumar. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **2007**. Vol.91. Iss.5. P.420-423. DOI:10.1016/j.solmat.2006.10.016.
- [11] N.L. Chanu, L.R. Singh. Photoluminescence study of PbS and PbCdS nanocrystalline thin films fabricated by chemical bath deposition technique. *International Journal of Scientific Development and Research*. **2020**. Vol.5. P.353-356.
- [12] Z.R. Khan, M. Shkir. Improved opto-nonlinear and emission properties of spray pyrolysis grown Nd:PbS nanostructured thin films. *Physica B: Condensed Matter*. **2022**. Vol.627. DOI:10.1016/j.physb.2021.413612.
- [13] M. Kord, K. Hedayati, M. Farhadi. Green synthesis and characterization of flower-like PbS and metal-doped nanostructures via hydrothermal method. *Main Group Metal Chemistry*. **2017**. Vol.40. Iss.1-2. P.35-40. DOI:10.1515/mgmc-2016-0046.
- [14] Y. Xiao, T. Xu, M. Zhang, Y. Zhou, D. Chen, X. Bao, X. Zeng. Study of the quasi-single crystalline lead sulfide film deposited by magnetron sputtering and its infrared detecting characteristics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **2022**. Vol.33. Iss.20. P.16029-16044. DOI:10.1007/s10854-022-08494-1.
- [15] E. Nykänen, J. Laine-Ylijoki, P. Soininen, L. Niinistö, M. Leskelä, L.G. Hubert-Pfalzgraf. Growth of PbS thin films from novel precursors by atomic layer epitaxy. *Journal of Materials Chemistry*. **1994**. Vol.4. Iss.9. P.1409-1412. DOI:10.1039/JM9940401409.
- [16] I.L. Ikhiya, S. Ehika, N.N. Omehe. Electrochemical deposition of lead sulphide (PbS) thin films deposited on zinc plate substrate. *Journal of Materials Science Research and Reviews*. **2018**. Vol.1. Iss.3. P.1-11.
- [17] U. Chalapathi, S.H. Park, W.J. Choi. Chemically grown highly crystalline PbS thin films with ethylenediamine tetraacetic acid complexing agent. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2021**. Vol.134. P.106022. DOI:10.1016/j.mssp.2021.106022.
- [18] J. Sahadevan *et al.* Structural, morphology and optical properties of PbS (Lead Sulfide) thin film. *Materials Today: Proceedings*. **2022**. Vol.64. P.1849-1853. DOI:10.1016/j.matpr.2022.06.311.
- [19] U. Chalapathi, S.H. Park, W.J. Choi. Two-step chemical bath deposition enhanced mobility of PbS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2021**. Vol.136. P.106147. DOI:10.1016/j.mssp.2021.106147.
- [20] V.F. Markov, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, A.V. Beltseva. The influence of iodide addition on the composition, morphology, crystal structure, and semiconductor and photoelectric properties of PbS films. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2022**. Vol.24. Iss.26. P.16085-16100. DOI: 10.1039/D2CP01815B.

- [21] G.P. Kothiyal, B. Gosh, R.Y. Deshpande. Effect of morphological structure on photosensitivity of chemically deposited PbS thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **1980**. Vol.13. Iss.5. P.869. DOI:10.1088/0022-3727/13/5/022.
- [22] I.S. Torriani, M. Tomiyama, S. Bilac, G.B. Rego, J.I. Cisneros, Z.P. Ardëkko. The Influence of H₂O₂ on the Crystalline Orientation of Chemically Deposited PbS Thin Films. *Thin Solid Films*. **1981**. Vol.77. P.347-350. DOI:10.1016/0040-6090(81)90328-X.
- [23] M. Kul. Characterization of PbS film produced by chemical bath deposition at room temperature. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler*. **2019**. Vol.7. Iss.1. P.46-58.
- [24] I. Pop, V. Ionescu, C. Nascu, V. Vomir, R. Grecu, E. Indrera. The study of lead sulfide films. The behaviour at low-temperature thermal treatment. *Thin Solid Films*. **1996**. Vol.283. Iss.1-2. P.119-123. DOI:10.1016/0040-6090(95)08242-533.
- [25] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. Gonzalez-Arias, E. Hernandez, J. Ruiz-Garcia. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films. *Thin solid films*. **2001**. Vol.389. Iss.1-2. P.301-306. DOI:10.1016/S0040-6090(01)00815-X.
- [26] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. **1989**. 448с. [Handbook of Analytical Chemistry. Textbook. Edited by Yu.Yu. Lurie. Moscow: Khimiya. **1989**. 448p. (Russian)].
- [27] J.A. Dean. Lange's Handbook of Chemistry. Sixteenth Edition. New York: McGraw-Hill Education. **2005**. 1293p.
- [28] J.N. Butler. Ionic equilibrium. London: Addison-Wesley publishing company. **1964**. 576p.
- [29] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. **2006**. 210с. [Handbook of hydrochemical deposition of metal sulfide films: modeling and experiment. Edited by V.F. Markov, et al. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. **2006**. 210p. (Russian)].
- [30] T.V. Vinogradova, V.F. Markov, L.N. Maskaeva. Temperature dependence of constants of thiourea hydrolytic decomposition and cyanamide. Stepwise ionization. *Russian Journal of General Chemistry*. **2010**. Vol.80. Iss.11. P.2341-2346. DOI:10.1134/S1070363210110198.
- [31] Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: Пер. с англ. Изд-во иностр. лит. **1954**. 32с. [Handbook of the oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Edited by V.M. Latimer. LWW. 1954. 32p. (Russian)].
- [32] Верцнер В.Н., Тихомиров Г.П., Давыдов М.С., Коснырев В.С. Электронноскопическое и электронографическое исследование фоточувствительных слоев сульфида свинца, получаемых осаждением из раствора. Изв. АН СССР. Сер. физ. **1963**. Т.27. №9. С.1228-1234. [V.N. Vertsner, G.P. Tikhomirov, M.S. Davydov, V.S. Kosnyrev. Electronsopic and electronographic study of photosensitive layers of lead sulfide obtained by precipitation from solution. *Izvestiya AN SSSR. Phys. Ser.* **1963**. Vol.27. Iss.9. P.1228-1234. (Russian)].
- [33] Биллер Л.Н., Верцнер В.Н., Давыдов М.С. и др. Электронографическое и электрономикроскопическое исследование начальных стадий формирования слоев из сульфида и селенида свинца. Изв АН СССР. Сер. физ. **1966**. Т.30. №5. С.799-803. [L.N. Biller, V.N. Vertsner, M.S. Davydov, et al. Electron diffraction and electron microscopic study of the initial stages of formation of layers of lead sulfide and selenide. *Izvestia AN SSSR. Phys. Ser.* **1966**. Vol.30. Iss.5. P.799-803. (Russian)].
- [34] V.M. Simic, Z.B. Marinkovic. Influence of impurities on photosensitivity of chemically deposited lead sulphide layers. *Infrared Phys.* **1968**. Vol.8. Iss.2. P.189-195. DOI:10.1016/0020-0891(68)90008-0.
- [35] Z.B. Marinkovic, V.M. Simic. Influence of conditions of PbS layers preparation on their schort wavelength limit of transmission and grain size. *Infrared Phys.* **1970**. Vol.10. Iss.4. P.187-189. DOI:10.1016/0020-0891(70)90010-2.
- [36] Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. **1983**. 266с. [Handbook of Solubility products. Edited by V.N. Kumok, et al. Novosibirsk: Science. Sib. dept. **1983**. 266p. (Russian)].
- [37] G.M. Wolten. A Note on the chemically of lead sulfide sensitization for infrared detection. *J. Electrochem. Soc.* **1975**. Vol.122. Iss.8. P.1149-1150. DOI:10.1149/1.2134413.
- [38] Федорова Т.Б., Вишняков А. В., Ковтуненко П.В. Низкотемпературное окисление PbS. Исследование в области химии и химической технологии материалов для электронной техники. Труды Моск. химико-техн. института. **1978**. Т.133. С.73-78. [T.B. Fedorova, A.V. Vishnyakov, P.V. Kovtunencko. Low-temperature oxidation of PbS. Research in the field of chemistry and chemical technology of materials for electronic equipment. *Proceedings Moscow Chemical-Technical Institute*. **1978**. Vol.133. P.73-78. (Russian)].
- [39] Гаськов А.М. и др. Оже-электронный микроанализ окисленного поликристаллического слоя сульфида свинца. Доклады Академии наук. – Российская академия наук. **1983**. Т.269. №3. С.607-609. [A.M. Gaskov, et al. Auger electron microanalysis of the oxidized polycrystalline layer of lead sulfide. *Reports of the Academy of Sciences. – Russian Academy of Sciences*. **1983**. Vol.269. Iss.3. P.607-609. (Russian)].

- [40] Петров В.И., Прохоров В.А. Исследование состава, структуры фотоэлектрических свойств тонкопленочных элементов PbS. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **1984**. Т.48. №2. С.263-265. [V.I. Petrov, V.A. Prokhorov. Study of the composition, structure and photoelectric properties of thin-film PbS elements. *Izvestiya AN SSSR. Phys. Ser.* **1984**. Vol.48. Iss.2. P.263-265. (Russian)].
- [41] Неустроев Л.Н., Осипов В.В. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. 1. Модель проводимости и эффект Холла. *Физика тв. тела.* **1986**. Т.20. №1. С.59-65. [L.N. Neustroev, V.V. Osipov. On the theory of physical properties of photosensitive polycrystalline films of the PbS type. 1. Conductivity model and the Hall effect. *Solid State Physics.* **1986**. Vol.20. Iss.1. P.59-65. (Russian)].
- [42] Петров В.И., Прохоров В.А., Юнович А.Э. Исследование локальных неоднородностей Фоточувствительности и люминесценции пленок халькогенидов свинца в растровом электронном микроскопе. *Физика и техника полупроводников.* **1984**. Т.18. №3. С.484-486. [V.I. Petrov, V.A. Prokhorov, A.E. Yunovich. Study of local inhomogeneities of photosensitivity and luminescence of lead chalcogenide films in a scanning electron microscope. *Physics and Technology of Semiconductors.* **1984**. Vol.18. Iss.3. P.484-486. (Russian)].
- [43] E.M. Larramendi, O. Calzadilla, A. González-Arias, E. Hernández, J. Ruiz-Garcia. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films. *Thin Solid Films.* **2001**. Vol.389. Iss.1-2. P.301-306. DOI:10.1016/S0040-6090(01)00815-X.
- [44] L. Jiang, H. Deng, Q. Feng, X. Y. Li. A method for preparing high-quality PbS thin films. *Chalcogenide Letters.* **2021**. Vol.18. Iss.8. P.449-455.
- [45] Q. Lv, *et al.* High Detectivity of PbS films deposited on quartz substrates: the role of enhanced photogenerated carrier separation. *Sensors.* **2023**. Vol.23. Iss.20. P.8413. DOI:10.3390/s23208413.
- [46] Timofey S. Bokov, Grigory S. Biskaev, Andrey V. Pozdin, Larisa N. Maskaeva. The influence of hydrochemical deposition conditions on the photovoltaic properties of lead sulfide films. *Butlerov Communications B.* **2026**. Vol.12. No.1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-51/ROI-jbc-B/26-12-1-2
- [47] Боков Т.С., Бискаев Г.С., Поздин А.В., Маскаева Л.Н. Влияние условий гидрохимического осаждения на фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца. *Бутлеровские сообщения В.* **2026**. Т.12. №1. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-51/ROI-jbc-RB/26-12-1-2

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-B/26-12-1-2

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-51/ROI-jbc-B/26-12-1-2

The influence of hydrochemical deposition conditions on the photovoltaic properties of lead sulfide films

Timofey S. Bokov,¹ Grigory S. Biskaev,¹ Andrey V. Pozdin,¹ Larisa N. Maskaveva^{1,2*}

¹ *Physical and Colloid Chemistry Department. Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin. Mira St., 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia.*

Phone: +7 (343) 375-93-18. E-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

² *Chemistry and Combustion Process Department. Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry of Russia. Mira St., 22. Yekaterinburg, 620022. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 360-81-68.*

*Supervising author; *Corresponding author

Keywords: ionic equilibria, ionic equilibria, hydrochemical deposition, sodium sulfite, lead sulfide, dark resistance, volt sensitivity.

Abstract

Lead sulfide (PbS) is currently considered as one of the most demanded functional narrow-band (0.41 eV at 300K) semiconductors for the infrared spectral range (0.4-3.1 μm). It is used in devices such as highly sensitive photodetectors, devices for monitoring high-temperature technological processes in metallurgy, selective sensors for detecting toxic compounds in both air and water, as well as a material for a new generation of solar energy. Due to the doping of PbS films, it becomes possible to increase their photovoltaic characteristics. In this work, the effect of the alloying additive sodium sulfite (Na_2SO_3) on the thickness, morphology, and photoelectric properties of PbS thin films was studied. A preliminary analysis of ionic equilibria in the reaction system " $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaOH} - \text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ " made it possible to calculate the prevailing complexes and concentration conditions for the formation of PbS and impurity phase in the form of $\text{Pb}(\text{OH})_2$, taking into account the size of the nuclei of the critical radius. The introduction of sodium sulfite into the reaction mixture leads to inhibition of the hydrolytic decomposition of thiourea and, consequently, to a decrease in the rate of formation of lead sulfide. As a result, when the concentration of Na_2SO_3 varied from 10^{-4} to 10^{-1} mol/l in the reaction bath, PbS films with a thickness from 380 to 350 nm were obtained by hydrochemical deposition on a citallic substrate at a temperature of 298K for 180 minutes. Photoelectric studies have shown that the introduction of an alloying additive in the form of Na_2SO_3 ensures the formation of photosensitive thin-film layers, and with a 5-fold increase in the concentration of lead salt in the reaction mixture, the photosensitivity of freshly deposited films increases from 230 to 1000 μV . Exposure of these PbS films for 2 hours at 353 K resulted in high photosensitivity, reaching 2000 μV . It is suggested that this effect is due to the formation of oxygen-containing compounds on the surface of thin-film layers of lead sulfide.