

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Химико-технологический институт
Кафедра физической и коллоидной химии

На правах рукописи

Поздин Андрей Владимирович

**ПЛЕНКИ PbS, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЙОДОМ И ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ
(Co, Ni): СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Маскаева Лариса Николаевна

Екатеринбург – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ	12
1.1 Исходные химические реактивы.....	12
1.2 Характеристика подложек и методы подготовки их поверхности к химическому осадению.....	13
1.3 Химическое осаждение тонких пленок сульфида свинца	18
1.4 Используемые методы исследования свойств сульфида свинца	19
1.4.1 Кинетические исследования образования твердой фазы PbS	19
1.4.2 Определение толщины пленок	20
1.4.3 Электронная микроскопия.....	21
1.4.4 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.....	21
1.4.5 Атомно-силовая микроскопия.....	21
1.4.6 Рентгеноструктурные исследования.....	21
1.4.7 Оптические исследования.....	22
1.4.8 КР и ИК спектроскопия	23
1.4.9 Измерение фотоэлектрических характеристик	23
1.4.10 Исследование эффекта Холла	24
1.4.11 Измерение вольт-амперных характеристик.....	24
Выводы по главе 1	24
Глава 2. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГИЮ, ТОПОЛОГИЮ, ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS	25
2.1 Анализ ионных равновесий и прогнозирование концентрационных областей образования PbS и Pb(OH) ₂ в системе «Pb(CH ₃ COO) ₂ – Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ – NH ₄ OH – N ₂ H ₄ CS ₂₈	28
2.2 Влияние природы подложки на толщину, морфологию и состав пленок PbS	33
2.3 Топология и фрактальная размерность	41
2.4 Рентгеноструктурный анализ пленок PbS.....	48
2.5 Оптические исследования пленок PbS	61

2.6 Механические напряжения на границе «пленка-подложка»	63
Выводы по главе 2	65
Глава 3. МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ	68
3.1 Влияние йодида аммония на кинетику расходования соли свинца и динамику роста пленки PbS	71
3.2 Влияние йодида аммония на морфологию и элементный состав пленок сульфида свинца	75
3.3 Рентгеноструктурный анализ пленок PbS(I).....	84
3.4 Рамановская спектроскопия пленок PbS(I).....	88
3.5 Оптические исследования пленок PbS(I)	91
3.6 Фотоэлектрические и электрофизические свойства тонких пленок PbS(I).....	94
Выводы по главе 3	101
Глава 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbS(I), ЛЕГИРОВАННЫХ Co ²⁺ (Ni ²⁺)	103
4.1 Анализ ионных равновесий и определение граничных условий образования твердых фаз в системе PbS(CoS) и PbS(NiS)	108
4.2 Предварительные эксперименты по химическому осаждению пленок PbS(I), легированных кобальтом	112
4.3 Особенности легирования тонкопленочных слоев PbS и PbS(I) переходными элементами в присутствии малых концентраций солей кобальта (никеля)	124
4.4 Структурные особенности тонких пленок PbS(I,Co) и PbS(I, Ni)	131
4.5 Оптические исследования тонких пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni).....	136
4.6 Фотоэлектрические свойства PbS(I, Co) и PbS(I, Ni).....	136
4.7 Рамановская и инфракрасная спектроскопия тонких пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni).138	
Выводы по главе 4	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	148
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	150

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Для создания быстродействующих фотодетекторов и фотоприемных устройств с предельными пороговыми характеристиками, применяемых в системах ночного видения, визуализации биологических объектов и промышленных дефектов, электрохимических накопителей, химических сенсоров, датчиков влажности и температуры, формирования гетероструктур для оптоэлектронных устройств и солнечных батарей, инфракрасных светодиодов и диодных лазеров наиболее перспективным и многофункциональным полупроводником, сочетающим уникальные электрофизические и фотоэлектрические характеристики, является узкозонный ($E_g = 0.41$ эВ при 300 К) тонкопленочный сульфид свинца PbS, обеспечивающий возможность его эффективного использования в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра (0.4-3.0 мкм).

Большинство исследователей в настоящее время среди физических и химических методов изготовления тонкопленочного сульфида свинца отдают предпочтение химическому осаждению из водных растворов (CBD) [1-3] благодаря его технологической простоте, управляемости и адаптации к производственным условиям. Оптимизацию фотоэлектрических характеристик химически осажденных пленок PbS обычно проводят либо отжигом в кислородсодержащей атмосфере, либо введением в реакционную ванну при синтезе окислителей (H_2O_2 , Na_2SO_3 , $NH_2OH \cdot HCl$), восстановителей (NH_4I , KBr) а также различных легирующих добавок в виде солей металлов. Для получения фоточувствительных пленок, пригодных для использования в инфракрасной технике и солнечной энергетике, необходимо изменение типа проводимости с n на p . Многообещающим подходом создания высокофункциональных пленок PbS является легирование при химическом осаждении электрически активными галогенами (I, Br, Cl), обладающими глубоким донорным действием. В этом случае, как отмечается в обзорной статье [4], в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ имеет место самокомпенсация донорного действия примеси собственными дефектами, заключающаяся в том, что благодаря влиянию электрически активного действия галогена увеличивается концентрация собственных дефектов, стимулирующих образование в полупроводнике носителей заряда противоположного знака по отношению к создаваемым рассматриваемой примесью, вследствие чего конечное донорное действие примеси значительно уменьшается.

Особый интерес представляет легирование PbS металлами, проявляющими переменную валентность, в частности, ионами кобальта и никеля, приводящее к повышению фотоэлектрической эффективности [5,6], а, значит, указывающие на новые

пути модификации свойств PbS. Упоминания о совместном влиянии йода и переходного металла на функциональные свойства PbS в известной нам литературе не найдено.

В технологической практике в качестве материала подложки наиболее широко используют аморфные силикатные, боросиликатные, бесщелочные и кварцевые стекла, синтетический сапфир, ситалл, керамику. Однако информация, касающаяся влияния подложки на морфологию и структурные характеристики пленок PbS, достаточно скудна, а сведения о возникающих механических напряжениях на границе между пленкой и подложкой крайне ограничены, хотя этот вопрос весьма актуален в связи с созданием функциональных устройств для опто- и нанoeлектроники, гелиоэнергетики и сенсорики.

Резюмируя изложенное, можно сделать вывод о том, что систематических исследований по влиянию материала подложки, легирующему действию йода, а также йода в комбинации с переходными металлами (Ni, Co) на электрофизические и функциональные свойства химически осажденных пленок PbS исследователями не проводилось.

Актуальность выполненных исследований подтверждается включением их в государственный контракт № FEUZ-2023-0021_(Н687/42Б.325/23) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, программу 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и грант РФФИ 20-48-660041р_а.

Цель работы: Установление физико-химических закономерностей химического осаждения тонкопленочного сульфида свинца на подложки различной природы, влияния йодида аммония, а также комбинации йодида аммония с солями переходных металлов (Ni, Co) на топологические, структурные, электрофизические и функциональные свойства с оценкой механических напряжений на границе “пленка - подложка”.

Реализация поставленной цели достигается решением следующих **задач**:

– провести химическое осаждение пленок PbS и комплексные исследования влияния материала подложки (кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), поликор, SiO₂/Si, Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, ИТО/стекло, Au/стекло) на их состав, структуру, топологию, оптические свойства и механические напряжения, возникающие в объеме слоя и на границе “пленка-подложка”;

– на основе анализа ионных равновесий в системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃C₆H₅O₇ – NH₄OH – NH₄I – N₂H₄CS» и кинетических исследований превращения соли свинца в сульфид определить оптимальный состав реакционной смеси и условия образования пленок PbS, легированных йодом;

– изучить влияние электрически активной примеси (йодид-иона I⁻) на размер, ориентацию зерен, участвующих в формировании пленок PbS, их состав, кристаллическую

структуру, оптическую ширину запрещенной зоны с определением энергии активации примесных уровней, а также фотоэлектрические свойства;

– оценить влияние йода, йода в комбинации с переходным металлом (Ni, Co) на тип, концентрацию и подвижность носителей заряда, механизм их переноса в пленках PbS;

– установить корреляцию между функциональными свойствами пленок PbS, легированных йодом, а также одновременно йодом и переходным металлом (Ni, Co) с составом фотоактивных поверхностных фаз.

Методология и методы исследования

Для реализации поставленных задач использован комплекс современных методов исследования. Синтез пленок PbS выполнен по технологии химического осаждения, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ. Кинетические исследования превращения соли свинца в PbS проведены методом избыточных концентраций с использованием обратного трилометрического титрования с использованием индикатора эриохром черный Т. Толщина полученных пленок оценена с помощью интерференционной микроскопии. Морфология и параметры микрорельефа поверхности пленок исследованы методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Элементный состав установлен по результатам энергодисперсионного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Аттестация пленок по фазовому составу и кристаллической структуре выполнена с помощью рентгеновской дифракции. Для уточнения структурных характеристик использован метод полнопрофильного анализа Ритвельда. Определение состава соединений на поверхности пленок сульфида свинца выполнено КР и ИК спектроскопией. Съемка спектров пропускания для определения оптических свойств полученных соединений проведена в диапазоне длин волн 200-2600 нм. Фотоэлектрические характеристики слоев измерены на установке К.54.410 при облучении фоточувствительных образцов ИК-излучением, исходящим от абсолютно черного тела (АЧТ) при температуре 573 К. Исследования эффекта Холла проведено стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе.

Научная новизна

1. Установлена масштабная зависимость микрорельефа поверхности как подложек (кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), поликор, SiO₂/Si, Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, ИТО/стекло, Au/стекло), так и пленок PbS, причем рельеф пленочного покрытия не наследует рельеф подложки, а на подложках кристаллической или полукристаллической структуры с развитой поверхностью, формируемой в процессе их травления, происходит образование однородного тонкопленочного слоя сульфида свинца.

2. Впервые полнопрофильным анализом рентгенограмм Ритвельда с использованием одно- либо двухфазной модели, учитывающей текстурированность пленок PbS на подложках различного типа (кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), поликор, SiO₂/Si, Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, ИТО/стекло, Au/стекло), определены основные структурные характеристики (параметр кристаллической решетки, текстурированность, среднее значение микродеформаций, размер областей когерентного рассеяния, микронапряжения, возникающие за счет деформации решетки).

3. Кинетическими исследованиями процесса превращения соли свинца в сульфид в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы при варьировании концентрации NH₄I от 0 до 0.30 моль/л в реакционной смеси установлено *ингибирующее действие* легирующей добавки, сопровождающееся снижением эффективной константы скорости образования твердой фазы PbS в объеме реакционной смеси с $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и уменьшением толщины пленок сульфида свинца на предметном стекле от 490 до 120 нм.

4. Ориентация кристаллитов в пленках с ростом содержания в них йода стремится к хаотическому состоянию, характерному для порошков, указывая на необходимость учёта дислокационной структуры, разориентированности зерен и концентрации носителей заряда, являющихся важными составляющими для решения задач регулирования полупроводниковых характеристик и оптимизации функциональных свойств пленок PbS.

5. С использованием эффекта Холла *впервые* установлено, что с увеличением в пленках PbS содержания йода до 1.2 ат.% происходит изменение их типа проводимости с электронного на неустойчивый дырочный, сопровождающееся уменьшением концентрации носителей заряда с $4.1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для нелегированного до $1.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; дальнейшее повышение содержания йода до 2.7 ат.% понижает концентрацию дырок до минимально установленного значения $0.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, которое близко экспериментальным результатам Сканлона ($2.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) для фоточувствительных пленок PbS с собственной концентрацией носителей заряда. При этом подвижность носителей заряда закономерно уменьшается от достигнутого максимума $32.57 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, установленного при концентрации йода 1.1 ат.%, до $0.029 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при концентрации йода 3.7 ат.% в пленках.

6. В химически осажденных пленках PbS в широком концентрационном диапазоне введенной в реакционную смесь легирующей добавки йодида аммония в комбинации с переходными металлами (Ni, Co) обнаружен эффект самокомпенсации носителей, проявляющейся в смене типа проводимости полупроводникового материала с электронного на дырочный.

7. С использованием методов КР и ИК спектроскопии на поверхности пленок PbS идентифицированы фотоактивные фазы PbI₂ и I₂O₅ при легировании йодидом аммония, а при введении в реакционную смесь комбинированной добавки NH₄I с CoCl₂ (NiCl₂) возникает синергетический эффект их действия, в результате которого помимо упомянутых оптически активных фаз образуются йодат-ионы IO₃⁻, являющиеся необходимым условием для реализации максимальной фоточувствительности.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные экспериментальные результаты и выявленные на их основе обобщения вносят существенный вклад в развитие физико-химических основ химического осаждения высокофункциональных пленок PbS, легированных NH₄I, а также в комбинации с солями переходных металлов (Co, Ni), включая следующее:

- установлены закономерности химического осаждения пленок PbS на различных подложках имеют важное как практическое значение для проведения целенаправленного синтеза и выбора материала подложки в зависимости от области применения, так и фундаментальное – для развития теоретических представлений о влиянии химической природы материала подложки на их топологию, состав, структуру и оптические свойства, а также характер и величину, возникающих в них механических напряжений;

- выявлен синергетический эффект при формировании высокофункциональных пленок сульфида свинца при введении комбинированной добавки йодида аммония и соли переходного металла;

- получен *патент* на способ получения химическим осаждением из водного раствора, содержащего соль свинца, цитрат натрия, гидроксид аммония, тиомочевину, йодид аммония и дополнительно соль никеля в количестве от 0.0005 до 0.004 моль/л, тонких пленок PbS, фоточувствительных в видимом и ближнем (до 3 мкм) инфракрасном диапазоне;

- обнаружен эффект самокомпенсации в пленках PbS при использовании электрически активной добавки в виде йода;

- получены тонкие пленки PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), которые можно рекомендовать для создания высокоэффективных фотодетекторов и фотоприемных устройств различного назначения для ближнего диапазона ИК-спектра, а также в качестве материала для солнечной энергетики.

Положения, выносимые на защиту

1. Расчет основных параметров кристаллической решетки пленок PbS с использованием одно- и двухфазной моделей, учитывающих текстурированность пленок,

химически осажденных на кристаллических, полукристаллических и аморфных подложках, а также расчет механических напряжений, возникающих на границе «пленка – подложка (кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), Ge *n*-тип);

2. Анализ ионных равновесий в системе $\langle \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{I} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS} \rangle$ и кинетические исследования превращения соли свинца в сульфид с изучением изменения толщины пленки PbS;

3. Оптические и фоточувствительные свойства пленок PbS, PbS(I), PbS(I,Co) PbS(I,Ni);

4. Эффект самокомпенсации в пленках PbS, химически осажденных из аммиачно-цитратной реакционной смеси, содержащей помимо основных компонентов NH_4I , а также NH_4I в комбинации с CoCl_2 (NiCl_2);

6. Идентификация на поверхности пленок PbS(I) фотоактивных соединений PbI_2 , I_2O_5 , а на поверхности пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni) – комплекс светочувствительных фаз (PbI_2 , I_2O_5 и йодат-ионов IO_3^-), ответственных за высокофункциональные свойства.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается применением взаимодополняющих методов исследования морфологии, состава, структуры, электрофизических и функциональных свойств легированных тонкопленочных соединений PbS(I), PbS(I,Co), PbS(I,Ni) на сертифицированном современном оборудовании (СЭМ Tescan Vega 4 LMS с ЭДС Oxford Xplore EDS – AZtecOne, масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой NexION 350, АСМ Veeco Dimension 3100, дифрактометр Rigaku MiniFlex600, Рамановский спектрометр Renishaw InVia Reflex, ИК-Фурье спектрометр Bruker Alpha), критическим анализом полученных результатов, согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в научной литературе сведениями, апробацией работы на российских и международных конференциях, а также публикацией результатов работы в высокорейтинговых российских и зарубежных научных изданиях.

Экспериментальные результаты получены путем проведения нескольких серий химического осаждения пленок PbS, PbS(I) PbS(I,Co) PbS(I,Ni), измерений их толщины, фоточувствительности, обработка которых проведена с учетом погрешностей приборов, а интерпретация результатов экспериментов проведена с помощью общеизвестных физико-химических теорий и законов.

Материалы диссертационного исследования в форме докладов и сообщений обсуждались на V-VIII международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2021, 2022, 2023, 2024), VIII, X Международной молодежной научной

конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021, 2023), XXXII-XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022, 2023, 2024), XII конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» (Екатеринбург, 2022), Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения: НПО «Орион» (Москва, 2022, 2024), XXX Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2023» (Зеленоград, 2023), Всероссийской конференции «Поверхностные явления в дисперсных системах» (Москва, 2023), XIII Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2023), международной конференции «Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития» (Махачкала, 2024).

Личный вклад автора заключается в проведении критического анализа литературных источников, определения концентрационных областей образования пленок PbS(I), PdS(Co), PdS(Ni) на основе анализа ионных равновесий в используемых реакционных смесях, планировании и проведении экспериментов по кинетическим исследованиям, химическому осаждению, электронной микроскопии, измерению фотоэлектрических свойств. Обработка результатов рентгеновской дифракции выполнена под руководством В.И. Воронина (к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории нейтронных исследований вещества ИФМ УрО РАН). Визуализация топологии поверхности пленок выполнена центром «Современные нанотехнологии» УрФУ и А.Ю. Павловой (к.т.н., научный сотрудник лаборатории квантовой наноспинтроники ИФМ УрО РАН), исследование эффекта Холла выполнено Т.Б. Чариковой (д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории полупроводников и полуметаллов ИФМ УрО РАН), оптическая спектроскопия – Е.В. Мостовщиковой (д.ф.-м.н., главный научный сотрудник лаборатории полупроводников и полуметаллов ИФМ УрО РАН), ИК спектроскопия О.С. Ельцовым (к.х.н., лаборатория комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов ХТИ УрФУ), КР спектроскопия И.В. Баклановой (к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН). Интерпретация результатов и написание статей проводились с соавторами и научным руководителем д.х.н., профессором Л.Н. Маскаевой.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 4 - размещены в базах данных Scopus и Web of Science, патент РФ «RU2783294C1», а также 3

статьи в журнале «Бутлеровские сообщения» и 17 тезисов докладов в трудах Всероссийских и Международных конференций.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 242 библиографических ссылки. Текст работы изложен на 170 страницах, включает 54 рисунка и 19 таблиц.

Глава 1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

1.1 Исходные химические реактивы

Для получения полупроводниковых пленок сульфида свинца методом химического осаждения из водных сред использовали следующие химические реактивы:

- ацетат свинца, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (хч) ГОСТ 1027-67;
- цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5.5H_2O$ (чда) ГОСТ 22280-76;
- 25% водный раствор аммиака, $NH_3 \cdot H_2O$ (осч) ГОСТ 3760-79;
- тиомочевина, N_2H_4CS (хч) ГОСТ 6344-73;
- йодид аммония NH_4I (чда) ГОСТ 3764-47;
- нитрат аммония NH_4NO_3 (чда) ГОСТ 22867-77;
- хлорид кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (чда) ГОСТ 4525-77;
- хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (чда) ГОСТ 4038-79;
- соляная кислота HCl (хч) ГОСТ 3118-77;
- азотная кислота HNO_3 (хч) ГОСТ 4461-77;
- серная кислота H_2SO_4 (хч) ГОСТ 2184-2013;
- бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (хч) ГОСТ 2652-78;
- гидроксид натрия $NaOH$ (чда) ГОСТ 4328-77
- динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8$ (трилон Б) (чда) ГОСТ 10652-73;
- сульфат цинка $ZnSO_4$ (чда) ГОСТ 4174-77;
- эриохром черный Т (чда) ТУ 6-09-1760-72;
- плавиковая кислота HF (осч) ГОСТ 10484-78.

Приготовление реакционных смесей осуществляли с использованием 1.0 моль/л раствора ацетата свинца, 1.4 моль/л раствора цитрата натрия, 25% водного раствора аммиака, 1.75 моль/л раствора тиомочевины, 5 моль/л раствора йодида аммония и 0.5 моль/л растворов хлорида кобальта или никеля. Исходные растворы реагентов приготовлены на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72. Измерение pH растворов осуществляли на pH-метре «Экперт-pH» и pH-121 с точностью измерения до ± 0.01 ед.

1.2 Характеристика подложек и методы подготовки их поверхности к химическому осаждению

Независимо от того, каким методом предполагается получить тонкопленочный PbS, важным элементом любого технологического процесса является подложка, химическая природа и физические свойства которой определяют устройства, в которых может найти приложение один из наиболее востребованных представителей широко распространенного семейства полупроводниковых халькогенидов. Областью применения сульфида свинца являются опто- и наноэлектроника, сенсорика и гелиоэнергетика, термоэлектричество и создание гетероструктур, т.д. Выбор подложки обусловлен ее физическими (кристалличность, термическая устойчивость, изолирующая способность, оптическая прозрачность, тепло- и электропроводность,) и химическими (стойкость по отношению к агрессивным средам) свойствами, определяющими функциональные свойства, а также экономической целесообразностью.

Поэтому в настоящей работе для химического осаждения тонких пленок PbS предпринята попытка охватить достаточно широкий спектр подложек, который может расширить область их приложения.

Плавленный кварц (кварцевое стекло) представляет изотропное однокомпонентное соединение, состоящее из диоксида кремния SiO_2 , обладает минимальным среди стекол, основой которой служит SiO_2 , показателем преломления (1.46008), имеет широкую спектральную область прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне от 0.17 до 0.25 мкм, а также в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра до 2.6–2.8 мкм [7]. Плавленный кварц является диэлектриком, удельная электрическая проводимость которого при 293 К составляет $10^{-14} - 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Ему характерна высокая термическая стойкость и минимальный коэффициент линейного расширения ($0.86 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$), химически стоек ко всем кислотам, за исключением плавиковой HF.

Как **предметное стекло**, так и **фотостекло**, называемые щелочными стеклами, представляют аморфное твердое вещество, в котором отсутствует упорядоченность в распределении частиц. В состав предметного стекла входит 72.2% SiO_2 , 14.3% Na_2O ; 1.2% K_2O , 6.4% CaO , 4.3% MgO , 1.2% Al_2O_3 , 0.03% Fe_2O_3 , 0.3% SO_3 , в фотостекло - 72.5% SiO_2 , 13.4% Na_2O ; 0.5% K_2O , 8.0% CaO , 3.5% MgO , 1.5% Al_2O_3 , 0.1% Fe_2O_3 , 0.5% SO_3) [8]. Механическая прочность фотостекла выше, чем у предметного стекла, так как в нем незначительно выше содержание SiO_2 , CaO и меньше Na_2O с K_2O .

Немаловажным преимуществом этих подложек является их дешевизна, простота в обращении и меньшее удельное электрическое сопротивление. К недостаткам следует

отнести малую теплопроводность, что не позволяет применять их при повышенном нагреве [6,7]. Показатель преломления предметного стекла (1.51) больше, чем у плавленого кварца.

Синтетический сапфир (лейкосапфир) – искусственно выращенный материал, состоящий из 99.9% из Al_2O_3 , имеет ромбоэдрическую структуру с постоянными решетки $a = 0.4758$ нм; $c = 1.2991$ нм. Синтетический сапфир получают из прокаленного порошка алюмоаммониевых квасцов, расплавленных в кислородно-водородном пламени, путем ориентированного вытягивания по методу Чохральского и разрезания монокристаллической «були» на пластины и их полирования [9-11].

Синтетический сапфир обладает рядом уникальных характеристик, в частности, высокой твердостью и прочностью (предел прочности на изгиб составляет 450 МПа), его оптическая прозрачность охватывает широкий диапазон от ультрафиолетового до инфракрасного спектра (0.17–5.5 мкм) [10], что ценно для оптических приложений. Кроме того, сапфир химически стоек к агрессивным средам и имеет относительно высокую теплопроводность (~23–25 Вт/(м·К) [12]), обеспечивающую отведение тепла от оптических элементов прибора, работающих при высоких тепловых нагрузках.

Отличительной особенностью сапфира является отсутствие пор на поверхности, что позволяет повысить воспроизводимость, процент выхода годных изделий и исключить настройку оптоэлектронных устройств. Другим важным параметром сапфира является большая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 9.7 - 11.5$, от которой выигрывают СВЧ-фильтры с точки зрения возможности уменьшения размеров и повышения рабочих характеристик, а меньший тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (10^{-5}) позволяет снизить потери в полосе пропускания. Ранее применение сапфира было ограничено из-за его высокой стоимости, но в настоящее время удалось в три раза снизить себестоимость сапфира, т. е. его сегодняшняя цена почти сравнялась с ценой подложки из поликора.

Поликор ВК 100-1 представляет собой вид корундовой керамики, в состав которой входит 99.7–99.9% оксида алюминия Al_2O_3 и 0.3–0.2% оксида магния MgO , имеет практически беспористую структуру. Этот материал демонстрирует исключительную стойкость к высоким температурам и сохраняет свои электрические характеристики до температуры 400 °С, а механические – до 1600 °С. Благодаря высокой плотности, составляющей 3.96 г/см³, практически равной плотности чистого оксида алюминия, обеспечивается высокая чистота обработки поверхности [13]. Поликор представляет собой подходящий материал для использования в различных сферах, таких как осаждение пассивных элементов гибридных интегральных микросхем и применение в качестве нагревостойких диэлектрических подложек, включая микроволновые подложки в запоминающих устройствах [14].

Однако по сравнению с сапфиром он менее устойчив к механическим воздействиям (предел прочности на изгиб - 320 МПа), превышает шероховатость поверхности в 10 раз по сравнению с сапфиром ($R_z = 0.05$ мкм), коэффициент линейного расширения $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Поликор применяют в основном при изготовлении тонкоплёночных гибридных СВЧ интегральные микросхемы.

Ситалл марки СТ-50-1 (типичная стеклокерамика) изготовлен на основе стекла, но отличается от него кристаллической структурой, близкой к керамической, однако состоящий из кристаллитов меньших размеров и более плотной упаковкой, исключая наличие пористости в материале. В состав ситалла входят следующие компоненты: 60.5 % SiO_2 , 13.5 % Al_2O_3 , 8.5 % CaO , 7.5 % MgO , 10 % TiO_2 . Основными компонентами являются микрочастицы рутила ($\alpha\text{-TiO}_2$) и кордиерита ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) [15]. Содержание кристаллической фазы варьируется от 50 до 95%. Размер оптимально развитых кристаллов обычно не превышает 1–2 мкм. В отличие от большинства высокопрочных кристаллических материалов ситаллы обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью и удовлетворительными электрическими характеристиками, легко поддается обработке, и способен выдерживать резкие перепады температур до $+700 \text{ }^\circ\text{C}$ [16]. Ситалловые подложки используются для изготовления гибридных интегральных микросхем, тонкоплёночных резисторов и других изделий широкого потребления.

Кремний Si - основной полупроводниковый материал микроэлектроники, на его основе изготавливается до 70 % оптоэлектронных приборов. Кремний Si имеет кристаллическую структуру типа алмаза с постоянной решетки $a = 0.357 \text{ нм}$ [17], обладает высокой температурой плавления ($1414 \text{ }^\circ\text{C}$). Кремний относительно инертен, хорошо растворяется лишь в смеси азотной и фтористоводородной кислотах либо в кипящих щелочах [16]. Кремниевые подложки, используемые в производстве полупроводниковых устройствах, изготавливаются из монокристаллического кремния, обладающего высокой чистотой и однородностью структуры. Для большинства изделий микроэлектроники преимущественная ориентация кристаллитов в кремниевых пластинах имеет определяющее значение во всех последующих технологических операциях [18]. В настоящей работе использован кремний с кристаллографической ориентацией (111) и (100), т.е. Si(111) и Si(100).

Германий Ge – один из самых распространенных полупроводниковых материалов в оптоэлектронной промышленности, обладает относительно высокой твердостью и хрупкостью, имеет структуру типа алмаза с постоянной решетки $a = 0.357 \text{ нм}$ [16]. В качестве исходного материала для изготовления подложек используют монокристаллический германий высокого структурного совершенства, выращенный по

методу Чохральского [19]. Германиевые пластины в основном используются как основа в солнечных батареях и других отраслях оптоэлектронной промышленности. [20,21]. Внедренные в структуру германия примеси существенно влияют на его проводимость. В качестве доноров и акцепторов при легировании используют элементы групп V и III: As, Sb, Bi; Al, Ga, In [16], то есть получен и используется Ge *n*- и *p*- типа проводимости.

Стекло с проводящим слоем ИТО (смесь оксида индия In_2O_3 и оксида олова SnO_2 , как правило, в соотношении 90% In_2O_3 + 10% SnO_2 по массе), т.е. **ИТО/стекло** представляет прозрачный материал, обладающий высокой проводимостью. Проводящее стекло с ИТО изготавливают путем напыления смеси оксидов In_2O_3 и SnO_2 в высоком вакууме на поверхность стекла. ИТО обладает рядом уникальных свойств, которые делают его незаменимым в различных областях применения. Он прозрачен для видимого света благодаря большой ширине запрещенной зоны $E_g = 3.5$ эВ [22,23], что позволяет ему пропускать свет без значительного поглощения. Проводящий слой ИТО нашел широкое применение в оптоэлектронике, производстве прозрачных электродов для жидкокристаллических экранов, сенсорных экранов и фотопреобразователей.

Стекло со слоем золота Au/стекло получают методом вакуумного напыления золота на поверхность стеклянной подложки [24]. Золото – проводящий материал с высокой электропроводностью ($\sigma = 4.5 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) [25]. Этому металлу характерна высокая химическая и коррозионная стойкость даже в агрессивных средах, Au не образует плёнок оксида либо сульфида даже при нагреве [26]. Кроме традиционного декоративного использования золота, в электронной промышленности нашли применение ультратонкие полупрозрачные электроды в фоторезисторах и фотоэлементах, покрытия для контактов в интегральных схемах, проводников высокочастотного тока. [16, 27]. Однако следует отметить, что использование золота имеет ряд недостатков, среди которых высокая стоимость материала и необходимость использования дорогостоящего оборудования для напыления.

Диоксид кремния на кремнии SiO_2/Si используется в качестве эффективных матриц в разнообразных технологических решениях [28, 29]. Из-за несоответствия параметров кристаллической решетки, например Si и PbSe, используют промежуточный (буферный) слой в виде диоксида кремния $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ [30]. Область востребования таких структур (темплат) достаточно широка: от полупроводниковых магнитно-композитных устройств до оптических датчиков на основе поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния света.

Подложки из окисленного кремния (SiO_2/Si) получают методом оксидирования кремния, т.е. создания оксидной пленки в виде диоксида кремния SiO_2 на поверхности

кремниевой подложки. Термическое оксидирование кремния обычно проводят при температурах от 800–1200 °С. В качестве окислителя используется водяной пар или молекулярный кислород [31]:



Слой диоксида кремния нашел свое применение в качестве защитного покрытия для поверхности кремния, что делает подложки из окисленного кремния особенно ценными в производстве интегральных схем.

Согласно публикации [32], толщина слоя высокотемпературного диоксида кремния составляет 0.8 мкм.

Подложки, используемые в настоящей работе, обозначены следующим образом: плавный кварц (кварц), синтетический сапфир (сапфир), ситалл марки СТ-50-1 (ситалл), монокристаллический кремний с ориентацией (111) (Si(111)), монокристаллический кремний с ориентацией (100) (Si(100)), диоксид кремния на кремнии (SiO₂/Si), германий с *n*-типом проводимости (Ge *n*-тип), германий с *p*-типом проводимости (Ge *p*-тип), стекло с напылением слоя ИТО (ИТО/стекло), стекло с напылением слоя золота (Au/стекло).

Подготовка поверхности подложек

Для получения однородной по толщине пленки PbS и обеспечения хорошего сцепления с подложкой необходима качественная подготовка ее поверхности, которую подбирали индивидуально. Первый способ подготовки поверхности для подложек (ситалл, фотостекло, предметное стекло, кварц, сапфир) включал следующие стадии:

1. механическое удаление поверхностных загрязненной подложки влажным ватным тампоном с использованием технической соды;
2. химическое подтравление поверхности в разбавленном (1:20) растворе фтористоводородной кислоты в течение 20 секунд для придания поверхности шероховатости, отвечающей за сцепление пленки с подложкой
3. химическое обезжиривание нагретым до ~343 К раствором бихромата калия, растворенным в концентрированной серной кислоте (хромовой смеси), в течение 20 минут.

Обработка поверхности второго типа подложек (Si(111), Si(100), SiO₂/Si, Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, ИТО/стекло, поликор) включала следующие этапы:

1. сонохимическая обработка дистиллированной водой в ультразвуковой ванне Мегеон 76010 при температуре 313 К в течение 7 минут для удаления загрязнений с поверхности;
2. химическое обезжиривание в нагретой до ~333 К щелочи (NaOH) в течение 30 секунд для увеличения смачиваемости поверхности.

После каждой операции проводили тщательную промывку всех подложек дистиллированной водой, нагретой до ~333-343 К

Очистку поверхности подложки Au/стекло от загрязнений проводили в ультразвуковой ванне Мегеон 76010, наполненной дистиллированной водой, при температуре 313 К в течение 7 минут.

До начала процесса химического осаждения пленок PbS подложки хранили в стаканах с дистиллированной водой при комнатной температуре.

1.3 Химическое осаждение тонких пленок сульфида свинца

Химическое осаждения пленок сульфида свинца осуществляли из цитрат-аммиачной реакционной системы, которая разработана на кафедре физической и коллоидной химии и зарекомендовала себя как наиболее перспективная с точки зрения получения высокофункциональных слоев.

Синтез проводили в реакторах из молибденового стекла объемом 50 мл. Для получения воспроизводимых результатов во всех экспериментах придерживались определенного порядка приготовления реакционной смеси, т.е. сливания реагентов. Вначале в реактор вводили водные растворы рассчитанного количества соли свинца $Pb(CH_3COO)_2$, комплексообразующего агента – цитрата натрия $NaC_6H_5O_7$, водного раствора аммиака NH_4OH , который выполнял роль щелочного агента среды, последним вливали раствор тиомочевины N_2H_4CS , поставщика ионов серы, и тщательно перемешивали. Для повышения фоточувствительных свойств пленок PbS в качестве легирующего компонента использовали от 0.05 до 0.3 моль/л йодида аммония NH_4I , который добавляли в реакционную смесь перед тиомочевинной (эти пленки обозначены как PbS(I)). В некоторых экспериментах легирование пленок PbS переходными элементами (никелем Ni^{2+} или Co^{2+}) проводили путем дополнительного введения от 0.0005 до 0.02 моль/л в реакционную смесь соли никеля ($NiCl_2$) или кобальта ($CoCl_2$) после йодида аммония перед раствором тиомочевины. Эти пленки в дальнейшем обозначены как PbS(I, Ni) и PbS(I, Co).

Химическое осаждение пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Ni) и PbS(I, Co) осуществляли в герметичных реакторах из молибденового стекла (см. рисунок 1.1) объемом 50 мл, в которые погружали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые приспособления рабочей стороной вниз. Осаждение пленок проводили в течение от 30 до 90 минут в жидкостном термостате «ТС-ТБ-10» при температуре 353 К, обеспечивающем точность поддержания температуры ± 0.1 К.



Рисунок 1.1 – Методика химического осаждения пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Ni) и PbS(I, Co)

После окончания процесса химического осаждения синтезированные пленки вынимали из реактора, тщательно промывали теплой дистиллированной водой (~300 K), протирали влажным ватным тампоном для удаления осадка с поверхности подложки, еще раз промывали водой, далее пленку сульфида свинца сушили фильтровальной бумагой и помещали в эксикатор.

1.4 Используемые методы исследования свойств сульфида свинца

1.4.1 Кинетические исследования образования твердой фазы PbS

Кинетические исследования образования твердой фазы сульфида свинца проводили в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы методом избыточных концентраций из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л ацетата свинца, 0.3 моль/л цитрата натрия, 4 моль/л 25% водного раствора аммиака и 0.58 моль/л тиомочевины, при варьировании концентрации йодида аммония от 0 до 0.3 моль/л осуществляли в стеклянных герметичных реакторах объемом реакционной смеси 150 мл. Отбор пробы в течение первых 15 минут проводили каждые 2 минуты, а в дальнейшем через 15 минут в течение 120 минут.

Определение концентрации ионов свинца проводили методом обратного трилометрического титрования с использованием индикатора эриохром черный Т и буферного раствора (pH = 10) [33], основанного на образовании прочного комплексного соединения трилона Б со свинцом, константа нестойкости которого равна $pK = 18.04$ [34].

Пробу (2 мл) реакционной смеси, взятую с помощью пипетки с фильтром, вливали в коническую колбу на 250 мл, содержащую 10 мл раствора трилона Б, концентрацию которого необходимо взять в избытке по сравнению с концентрацией ионов свинца, и 10 мл аммиачного буферного раствора ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$). При введении пробы реакционной

смеси в раствор трилона Б происходит прекращение реакции образования сульфида свинца за счет образования трилонатного комплекса свинца. Затем избыточный трилон Б оттитровывали раствором сульфата цинка в присутствии эриохрома черного Т, используемого в качестве индикатора с переходом окраски синего цвета в фиолетовый.

По количеству трилона Б, непрореагировавшего с сульфатом цинка, определяли концентрацию ионов свинца $C_{Pb^{2+}}$ в реакционной смеси по формуле:

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{C_{ТрБ} V_{ТрБ} - C_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4}}{V_{пробы}} \quad (1.3)$$

где $C_{ТрБ}, C_{ZnSO_4}$ – концентрация использовавшихся для титрования растворов трилона Б и сульфата цинка соответственно, моль/л; $V_{ТрБ}, V_{ZnSO_4}, V_{пробы}$ – объемы трилона Б, сульфата цинка и пробы, взятой на анализ, соответственно, мл.

1.4.2 Определение толщины пленок

Толщину полученных пленок PbS определяли с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения 20%. Прибор предназначен для получения изображения микрогеометрии поверхности объектов, в основе которого лежит метод двухлучевой интерференции света. Интерференционную картину можно наблюдать как в белом, так и в монохроматическом свете.

Для определения толщины пленок по смещению полос интерферометра (рис. 1.2) измеряли интервалы между полосами N_1 и N_2 , а также N_3 и N_4 .

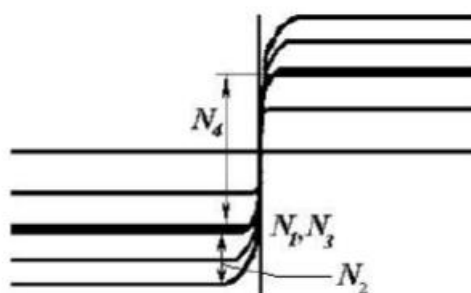


Рисунок 1.2 – Изображение поля зрения микроинтерферометра МИИ-4

Расчет толщины синтезированных образцов проводили по формуле [35]:

$$h = \frac{\lambda_{изл}}{2} \cdot \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1}, \quad (1.4)$$

где h – толщина пленки, нм; $\lambda_{изл}$ – длина волны падающего света, которая для белого света равна 540 нм; N_1, N_2, N_3, N_4 – выраженные в относительных долях положения центральных линий интерференции.

1.4.3 Электронная микроскопия

Морфологию поверхности и элементный состав пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) Oxford Xplore EDS – AZtecOne. Точность определения элементного состава пленок составляла 10%. Размерное распределение частиц оценивали с помощью программного продукта Measurer с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Grapher 9.6 и Origin 2018.

1.4.4 Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Определение «следовых» количеств переходных металлов (никеля и кобальта) в пленках PbS выполнено с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexION 350X. Принцип действия масс-спектрометра основан на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации атомов пробы в индуктивно-связанной плазме. Исследование проведено в режиме «KED» – быстрый анализ и для образцов с простыми полиатомными интерференциями. Материал конусов интерфейса – никель.

1.4.5 Атомно-силовая микроскопия

Исследование топографии пленок сульфида свинца проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Veeco Dimension 3100, США) при комнатной температуре. Измерения проводили в полуконтактном режиме с использованием стандартных кремниевых зондов HA-NC (NT-MDT) с радиусом кривизны наконечника менее 10 нм, со средними значениями постоянной жесткости и резонансной частоты 12 Н/м и 235 кГц, при температуре 20°C и относительной влажности 25%. Области поверхности пленок 4×4 и 10×10 мкм² были обработаны при частоте сканирования 0.5-1.0 Гц с шагом 5-10 нм. С помощью программного обеспечения Nova Image Analysis (NT-MDT) и Gwyddion 2.55 были получены статистические параметры шероховатости и проведена оценка фрактальной размерности изучаемых пленок [36].

1.4.6 Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования осажденных пленок PbS проводили методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония) с медным анодом CuK_α в интервале углов $2\theta = 20-80^\circ$ с шагом 0.01° и временем сканирования 10 с в точке. Для описания экспериментальных рентгенограмм использовали полнопрофильный анализ Ритвельда [37], реализованный в программе FullProf Suite [38]. При расчетах предварительно было проведено уточнение масштабного фактора, смещения

нуля спектра, отклонение от плоскости рассеяния и теплового фактора Дебая-Валлера, а для описания фона рентгенограмм использовали полином Чебышева [39].

Для разделения вкладов размера зерен и деформации в изучаемых пленках в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона-Холла (*conventional Williamson–Hall plot*) [40]:

$$\beta \times \cos\theta = 0.9\lambda/D + 4\varepsilon \times \sin\theta, \quad (1.5)$$

где D – средний размер областей когерентного рассеяния, принимаемого за средний размер частиц, β – полуширина рефлекса в радианах, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, $\varepsilon = \Delta d/d$ – деформация, d – межплоскостное расстояние.

Построение аппроксимирующей прямой в координатах $\beta(2\theta) \times \cos\theta = f(\sin\theta)$ и расчёт её тангенса угла наклона позволили рассчитать значения микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$ в объеме пленки, а отсекаемый отрезок на оси ординат ($\sin\theta = 0$) – величину когерентного рассеяния D .

Величина средних внутренних микронапряжений (S), возникающих в результате деформации кристаллической решетки пленок PbS, оценена по формуле [41]:

$$S = [(a_o - a)/a_o] \times E_{\text{PbS}} / 2\nu_{\text{PbS}}, \quad (1.6)$$

где a_o – параметра решетки объемного образца PbS ($a_o = 0.5936$ нм [41]), E_{PbS} – модуль Юнга ($E_{\text{PbS}} = 70.2$ Гпа) [42], ν_{PbS} – коэффициент Пуассона ($\nu_{\text{PbS}} = 0.28$ [42]).

1.4.7 Оптические исследования

Оптические исследования тонкопленочных слоев проводили в ближнем ИК диапазоне 0.3 – 0.95 эВ с использованием автоматизированной криомагнитной установки на основе призмного ИК спектрометра. Установка включает источник некогерентного ИК излучения ЛК4-12 с температурой 1100 °С, монохроматор с диспергирующими элементами в виде призм из NaCl и стекла (Ф1) и приемник излучения – висмутовый болометр с чувствительностью 10^{-11} Вт. Разрешающая способность установки составляет 0.01 эВ, минимальный регистрируемый сигнал пропускания света – 10^{-4} . Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитывали из экспериментально полученных спектров пропускания $t(E)$ без учета отражения по формуле:

$$\alpha(E) = \frac{1}{d_f} \ln \left(\frac{1}{t(E)} \right), \quad (1.7)$$

где d_f – толщина пленки, $t(E) = I/I_0$ – пропускание пленки, I , I_0 – интенсивность света, прошедшего через пленку и через подложку соответственно.

Поскольку монокристаллический сульфид свинца PbS [43] является полупроводником с прямой запрещенной щелью, зависимость коэффициента поглощения от энергии в области края фундаментального поглощения выражается формулой:

$$\alpha = \frac{[A(\hbar\omega - E_g)]^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (1.8)$$

где $\hbar\omega$ – энергия фотона, $A = \text{const}$ – коэффициент, не зависящий от частоты, E_g – значение ширины запрещенной зоны.

Из формулы (1.8) видно, что эта зависимость может быть преобразована к виду

$$(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = A \cdot (\hbar\omega - E_g), \quad (1.9)$$

позволяющему из экстраполяции линейного участка спектра поглощения, построенного в координатах $(\alpha E)^2 - E$, на ось абсцисс определить величину E_g .

1.4.8 КР и ИК спектроскопия

Для установления примесных фаз, сформированных в процессе химического осаждения пленок сульфида свинца, были изучены фононные спектры в дальнем ИК диапазоне из измерений комбинационного рассеяния и пропускания света с Фурье преобразованием при комнатной температуре.

Спектры комбинационного рассеяния света исследуемых пленочных образцов регистрировали с использованием конфокального рамановского спектрометра Renishaw InVia Reflex (Renishaw plc., Великобритания), оснащенный конфокальным микроскопом Leica DML, режекторный фильтр, CCD-камерой и твердотельным LCM-S-111 лазером с длиной волны излучения 532 нм в области частот колебаний кристаллической решетки от 50 до 1200 см^{-1} . Мощность лазера, падающего на поверхность образца, составляла 50 мВт, а время экспозиции одного спектра варьировалась от 20 до 30 с, количество сканирований (количество циклов накопления сигнала) было два.

Для регистрации ИК-спектров синтезированных пленок использовали программно-аппаратный комплекс ИК-Фурье спектрометра Bruker Alpha с приставкой НПВО (ZnSe). Спектры регистрировали в режиме пропускания в интервале волновых чисел 4000 – 500 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} .

1.4.9 Измерение фотоэлектрических характеристик

Фоточувствительные свойства пленок изучали с использованием изготовленных на их основе сенсорных элементов размером 5×5 мм с электрохимически нанесенными омическими никелевыми контактами из электролита, содержащего 300 г/л – $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 20 г/л – NaCl ; 30 г/л – H_3BO_3 ; 70 г/л – глицерина. Плотность тока при нанесении

контактов устанавливали 1.0–1.5 А/дм², а время ~ 1 мин. Толщина никелевого покрытия составляла 0.2–0.4 мкм.

Важнейшими параметрами фоточувствительных материалов, определяющими их практическое использование, являются темновое сопротивление R_T и вольтовая чувствительность U_s . Измерение вольтовой чувствительности и темнового сопротивления проводили на специализированном стенде К.54.410 с источником ИК-излучения в виде АЧТ (абсолютно черного тела) с температурой 573 К при облученности чувствительного элемента $1 \cdot 10^{-4}$ Вт/см², частоте модуляции излучения 1000 Гц и напряжении смещения $U_{см}=25$ В.

1.4.10 Исследование эффекта Холла

Электрическое сопротивление и сопротивление Холла пленок были исследованы на установке Quantum Design PPMS 9 (Центр нанотехнологий и перспективных материалов, ИФМ УРО РАН) и измерены стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе. Во время измерения удельного сопротивления Холла внешнее магнитное поле было направлено перпендикулярно поверхности пленки.

1.4.11 Измерение вольт-амперных характеристик

Вольтамперные характеристики (ВАХ) пленок регистрировали двухзондовым методом в диапазоне приложенного напряжения от -10 до 10 В с шагом 100 мВ при температуре 298 К. Величину силы тока определяли источником-измерителем Keithley 2450. Фототок фиксировали при освещении пучком света 100 мВт/см² от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR.

Выводы по главе 1

В настоящей главе дана характеристика подложкам, используемым в работе, описана методика химического осаждения тонких пленок PbS и рассмотрены методы их исследования. Комплексное использование электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции, рамановской и инфракрасной спектроскопии, электрофизических и функциональных свойств позволит получить достоверную информацию об особенностях топологии, элементного состава, кристаллической структуры, состава поверхностных соединений исследуемых пленок и установить связь с их электрофизическими и функциональными свойствами синтезированных пленок PbS.

Глава 2. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГИЮ, ТОПОЛОГИЮ, ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS

В технологическом процессе получения халькогенидов металлов, являющихся перспективными материалами при создании высокоэффективных полупроводниковых устройств для детектирования излучения в широком диапазоне длин волн, преобразования и хранения энергии, обнаружения малых концентраций токсичных соединений в газовой среде и ионов тяжелых металлов в водных растворах, независимо от метода их синтеза важным конструктивным элементом, на поверхности которого формируются пленочные структуры, служит подложка. Материал и состояние поверхности подложек оказывают существенное влияние на морфологию, структуру, электромеханические и оптические свойства пленочных элементов, в частности, шероховатость ее поверхности, инертность химического состава к наносимым пленкам, устойчивость к травителям, механическая прочность, высокая теплопроводность и температуростойкость, однородность состава, согласованность коэффициента теплового расширения с наносимыми пленками, высокие изоляционные свойства и др.

Тонкопленочные полупроводниковые соединения группы $A^{IV}B^{VI}$ вызывают большой интерес исследователей в связи с расширением спектра приложений в различных электронных и оптоэлектронных устройствах [44,45]. Особое положение среди них занимает узкозонный сульфид свинца PbS (0.41 эВ при 300 К) – наиболее известный и изученный полупроводник, регистрирующий излучение в ближнем инфракрасном диапазоне спектра (0.4-3.2 мкм) и обладающий высокими диэлектрической проницаемостью (17.3) [46], подвижностью носителей заряда (10^{18} см⁻³) [47] и радиационной стойкостью [48].

Из многообразия физических [49-52] и химических методов [53-55] получения PbS исследователи отдают предпочтение химическому осаждению из водных растворов (chemical bath deposition – CBD), представляющему простой, экономичный и промышленно масштабируемый способ изготовления высококачественных полупроводниковых пленок без необходимости использования высоких температур ведения процесса и дорогостоящих вакуумных установок [1, 56-58].

Широкое применение тонкопленочного сульфида свинца и перспективность метода химического осаждения стимулирует изучение особенностей его синтеза различными коллективами. Классическая реакционная ванна для химического осаждения пленок PbS включает ион свинца Pb^{2+} в виде солей нитрата $Pb(NO_3)_2$ [57, 59, 60] либо ацетата

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [56, 58, 61, 62], для перераспределения сульфида свинца в пользу пленочного покрытия на подложке по сравнению с осадком в объеме реактора и, следовательно, замедления процесса используют лиганд (триэтанолламин $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ [58, 60, 62], цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [56], этилендиамин $(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_2)_2$ [62]). В качестве поставщика ионов серы S^{2-} чаще используют тиомочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, благоприятные условия для гидролитического разложения ($\text{pH} \approx 11.8-12.2$) которой, обеспечивает щелочной агент (едкий натр NaOH [57, 61], едкое кали KOH [58, 61, 62] или NH_4OH [56, 62]). Используемый для химического осаждения диапазон температур и длительность процесса составляют $20-80^\circ\text{C}$ и 10-140 минут соответственно [56-63]. Обобщена и проанализирована информация о влиянии на морфологию, кристаллическую структуру, электронное строение и оптические свойства пленок PbS различных лигандов [64] и халькогенизаторов [65].

Важно отметить, что химическое осаждения пленок сульфида свинца благодаря многообразию составов реакционной смеси, а также сравнительно широкому диапазону температур и длительности процесса обеспечивают получение широкого спектра морфологических структур, особенности которых рассмотрены в ряде работ [60-62]. Известно, что структурная модификация, электрофизические и функциональные свойства пленок PbS определяются не только составом реакционной ванны и условиями проведения химического осаждения, но и природой подложки [66-68]. Химический состав и топографические характеристики поверхности подложки определяют зарождение и рост осаждаемой пленки, а несоответствие сопрягаемых решеток подложки и пленки, а также различия в их коэффициентах термического расширения [69, 70] отвечают за прочность сцепления и механические напряжения как в объеме, так и на межфазной границе “пленка - подложка” [66, 71, 72]. Полученные сведения отрывочны, и характеризуют лишь отдельные стороны влияния подложки на свойства осаждаемых слоев.

Процесс получения тонких пленок PbS был тщательно исследован на подложках различной природы. Каждый тип подложки обладает своими уникальными преимуществами и недостатками, что может определять выбор материала для тонких плёнок и методов их осаждения. Наиболее широко используемыми для химического осаждения сульфида свинца являются оптически прозрачные подложки на основе стекла [56-61], плавленого кварца [73-75] и синтетического сапфира [65, 68].

Выбор материала подложки обусловлен как экономической эффективностью (предметное стекло, фотостекло), так и определением оптимального варианта для решения конкретной задачи, базирующейся на понимании влияния основных свойств материала подложки на функциональные свойства производимых изделий. Применение кварца и сапфира в качестве подложек связано соответственно с их термической устойчивостью

(1600 и 1700°C), оптической прозрачностью от ультрафиолетового до ближнего ИК диапазона энергетического спектра (0.25-2.8 и 0.17-5.5 мкм) [10, 76], изолирующими свойствами (удельное сопротивление составляет $7 \cdot 10^7$ [77] и 10^{11} - 10^{15} Ом·см [78]), а также очень низкой паразитной емкостью, обеспечивающей быстрое действие приборов на основе сульфида свинца [79]. Дополнительным преимуществом монокристаллического сапфира является отведение тепла от оптических элементов, работающих под высокими тепловыми нагрузками, и активных элементов современных лазерных систем за счет высокой теплопроводности (~ 23 - 25 Вт/(м К) [12]).

Полупроводниковые подложки играют важную роль в производстве солнечных элементов, служа основой для формирования фотоэлектрических структур. Выбор материала подложки определяется требуемыми характеристиками солнечного элемента, такими как эффективность фотопреобразования, стоимость производства и устойчивость к внешним воздействиям. К наиболее распространенным подложкам, используемым для синтеза PbS, относятся монокристаллический кремний [66, 80, 81], германий [66, 82], арсенид галлия [66, 83, 84], стекло со слоем ITO [85-87] и другие.

Из диэлектрических материалов широко используются в качестве материала подложек ситаллы, в частности, марки СТ-50-1 [56, 64]. Ситаллы, имея малую плотность (2.5 - 2.72 г/см³), характеризуются высокой твердостью, приближающейся к твердости закаленных сталей, и превышают твердость плавленого кварца, латуни, чугуна, гранита и стекла. Этот вид подложек отличается химической стойкостью к агрессивным средам, малой газопроницаемостью и выдерживает большие перепады температур [88]. Коэффициент термического расширения у ситаллов варьируется от отрицательных значений ($-1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) до положительных ($13 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹), что делает их пригодными для спаивания с тяжелыми металлами [88, 89].

Как уже отмечалось, основные работы по исследованию химического осаждения пленок PbS [1, 56-65] посвящены выбору состава реакционных смесей и условий проведения процесса, в частности, температуре и длительности процесса, определяющих толщину и морфологию пленок PbS, однако анализу влияния материала подложки должного внимания не уделялось. В этом плане заслуживают внимания работы [66,67], которые посвящены сравнительным исследованиям химической природы подложки, оказывающей глубокое влияние на микроструктуру и толщину осаждаемых из плюмбитной системы пленок PbS. Авторами [66] обнаружено, что образование крупных зерен с малой эффективной толщиной сульфида свинца наблюдалось на кремнии Si, а более толстые слои с меньшим размером зерен на подложках германия Ge и арсенида галлия GaAs. В [67] сообщается о том, что форма зерен PbS в значительной степени зависит от используемой

диэлектрической подложки, в частности на HfO_2 получена пленка сульфида свинца с четко выраженной компактной микроструктурой по сравнению с другими диэлектрическими подложками (SiO_2 , Al_2O_3). Однако в этих публикациях обсуждаются не более трех подложек полупроводниковых [66] и диэлектрических [67] соответственно.

Учитывая несомненный вклад авторов монографий [1, 2] в развитие метода химического осаждения полупроводниковых пленок, однако информация, касающаяся влияния подложек на морфологию химически осажденных пленок, в них достаточно скудна, а сведения о возникающих механических напряжениях на границах между пленкой и подложкой крайне ограничены, хотя этот вопрос весьма актуален в связи с созданием функциональных устройств для гелиоэнергетики, сенсорики, опто-и наноэлектроники. До настоящего времени отсутствуют сравнительные исследования, посвященные этой проблеме, в частности, комплексной оценке влияния используемой подложки на состав, топологию, кристаллическую структуру и функциональные свойства пленок PbS . Однако, несмотря на значительный прогресс в химическом осаждении пленок PbS на различных подложках, перечисленное выше многообразие влияющих факторов не позволяет априори предсказать образование тех или иных морфологических структур пленок, а также характер изменения их полупроводниковых свойств.

В связи с этим, в настоящей главе представлено комплексное исследование влияния типа подложки на морфологические и структурные особенности химически осажденных пленок PbS , а также на оптические свойства и механические напряжения в объеме и на границе “пленка PbS – подложка”.

2.1 Анализ ионных равновесий и прогнозирование концентрационных областей образования PbS и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ – NH_4OH – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »

Научное сообщество признает преимущество метода химического осаждения тонкопленочных полупроводниковых соединений из водных растворов по сравнению с физическими методами. Химическое осаждение – это низкотемпературный метод ($T = 298 - 353 \text{ K}$), не требующий сложного дорогостоящего оборудования, удобный для промышленного получения тонких пленок халькогенидов металлов на металлических, полупроводниковых и диэлектрических подложках, позволяющий за счет достаточно легкого регулирования скорости реакции синтезировать соединения с требуемой морфологией и структурой. Дополнительным преимуществом химического осаждения следует считать возможность прогнозирования условий получения халькогенидов металлов

по методике, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии, позволяющей осознанно подходить к выбору состава реакционной смеси [90].

В основе прогнозирования концентрационной области образования твердой фазы PbS из растворов, содержащих тиомочевину, лежит положение об обратимом характере гидролитического разложения халькогенизатора, поставщика ионов серы S^{2-} [90]. Процесс гидрохимического осаждения можно представить в виде протекания ряда последовательных реакций:

разложение халькогенизатора



ионизация сероводорода



взаимодействие сульфид-ионов с ионами свинца



Реакционная смесь для получения пленки сульфида свинца помимо соли свинца и тиомочевинны содержит комплексообразующий агент (лиганд) для регулирования скорости подачи ионов свинца в зону реакции, а также щелочной агент, обеспечивающий благоприятные условия разложения тиомочевинны при 298 К ($pH = 11.8-12.5$) [90] и поставки ионов серы. В результате для химического осаждения пленок сульфида свинца была использована система « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - NH_4OH - N_2H_4CS$ », в которой с целью установления преобладающих в растворе комплексных ионов, оказывающих определяющее влияние на скорость процесса, был проведен анализ ионных равновесий по разработанной методике расчета, прошедшей успешную апробацию для ряда реакционных смесей [91-93].

Стоит обратить внимание, что анализ ионных равновесий в приведенной системе проведен с учетом температурного фактора, т.е. расчет выполнен с использованием термодинамических характеристик компонентов процесса при температуре 353 К. В используемой реакционной ванне ион свинца Pb^{2+} способен образовать следующие комплексные соединения: цитрат-ионы $PbCit^-$ ($pK_1 = 4.34$), $Pb(Cit)_2^{4-}$ ($pK_2 = 6.08$), $Pb(Cit)_3^{7-}$ ($pK_3 = 6.97$) [32], $PbONCit^{2-}$ ($pK_4 = 12.55$) [94], гидрокомплексы $PbOH^+$ ($pK_5 = 7.49$), $Pb(OH)_2$ ($pK_6 = 10.42$), $Pb(OH)_3^-$ ($pK_7 = 13.55$), $Pb(OH)_4^{2-}$ ($pK_8 = 15.33$) [94], комплексы с тиомочевинной N_2H_4CS (TM) $Pb(TM)^{2+}$ ($pK_9 = 1.4$), $Pb(TM)_2^{2+}$ ($pK_{10} = 3.1$), $Pb(TM)_3^{2+}$ ($pK_{11} = 4.7$), $Pb(TM)_4^{2+}$ ($pK_{12} = 8.3$) [95]. Долю активных не закомплексованных ионов свинца $\alpha_{Pb^{2+}}$, способных вступать в химическую реакцию с сульфид-ионами, оценивали по выражению, предложенному в [96]

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{C_{\text{Pb}^{2+}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{L}_1]}{k_1} + \frac{[\text{L}_{1,2}]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[\text{L}_{1,2\dots n}]^n}{k_{1,2\dots n}}}, \quad (2.4)$$

где $[\text{L}_1]$, $[\text{L}_{1,2}]$, $[\text{L}_{1,2\dots n}]$ – концентрация лигандов; k_1 , $k_{1,2}$, $k_{1,2\dots n}$ – константы нестойкости комплексов свинца.

Аналогичным образом был рассчитан вклад (доля) в общую концентрацию ионов свинца каждого из присутствующих в растворе комплексов, подставляя в числитель вместо концентрации ионов свинца $[\text{Pb}^{2+}]$ концентрацию соответствующего комплекса свинца PbL_x^{n+} . На рис. 2.1 приведены в виде графических зависимостей долевые концентрации свободных и комплексных ионов свинца $\alpha_{\text{PbL}_x^{n+}}$ от величины рН и концентрации ацетата свинца в реакционной смеси. Результаты расчета показали, что содержание свободных ионов свинца Pb^{2+} мало, а наиболее весомый вклад в общую концентрацию свинца вносит гидроксо-цитратный комплекс $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$. Доля этого комплекса близка к единице при рН = 9.5–11, а при рН > 11 наблюдается уменьшение его доли, и в системе начинает преобладать гидроксокомплекс свинца $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$.

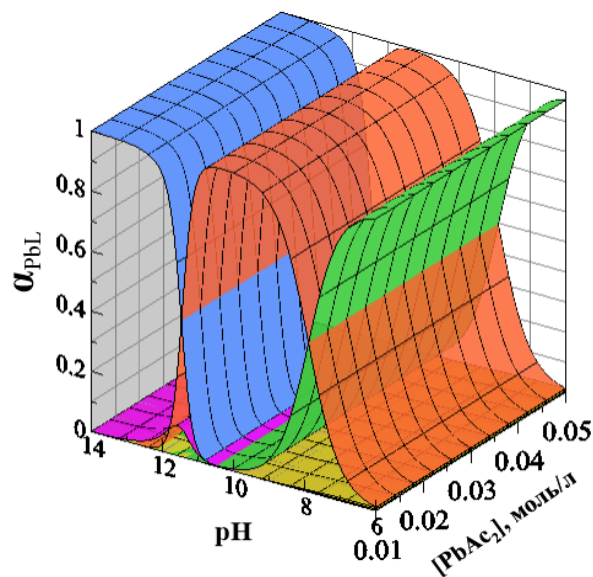


Рисунок 2.1 – Долевые концентрации свободной свободных ионов Pb^{2+} (желтая) и комплексных форм свинца $\alpha_{\text{PbL}_x^{n+}}$ от величины рН и концентрации соли свинца: $\text{Pb}(\text{TM})_4^{2+}$ (зеленая), PbOHCit^{2-} (коричневая), $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ (розовая), $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ (голубая). Расчет проведен при температуре 353 К

Для прогнозирования концентрационной области осаждения твердой фазы PbS в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » был проведен расчет граничных условий ее образования с учетом кристаллизационного фактора, т.е. минимальной

концентрации соли свинца, способной вступить в реакцию с ионами серы, по методике, предложенной в [90], по выражению:

$$pC_H = pPP_{MeS} - p\alpha_{Me^{2+}} - (pk_{H_2S}^{1,2} + \frac{1}{2}pK_c - 2pH + \frac{1}{2}p[N_2H_4CS]_H - \frac{1}{2}p\frac{\beta_{II}}{\beta_S}) - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r_{кр}}, \quad (2.5)$$

где p – показатель (отрицательный десятичный логарифм); C_H – минимальная концентрация соли свинца, необходимая для образования твердой фазы PbS ; PP_{PbS} – произведение растворимости сульфида свинца, $pPP_{PbS} = 24.92$ [97]; $k_{H_2S}^{1,2}$, pk_{HS^-} – константы ионизации сероводорода полная и по первой ступени, $pk_{H_2S}^{1,2} = 18.24$, $pk_{HS^-} = 6.52$ [98]; $k_{H_2CN_2}$, $pk_{HCN_2^-}$ – константы ионизации цианмида полная и по первой ступени, $pk_{H_2CN_2} = 19.37$, $pk_{HCN_2^-} = 9.65$ [99]; выражения β_{II} и β_S , определяли как $\beta_S = [H_3O^+]^2 + k_{HS^-}[H_3O^+] + k_{H_2S}$ и $\beta_{II} = [H_3O^+]^2 + k_{HCN_2^-}[H_3O^+] + k_{H_2CN_2}$; K_c – константа гидролитического разложения тиомочевина, $pK_c = 19.36$ [100]; $[N_2H_4CS]_H$ – начальная концентрация тиомочевина, $[N_2H_4CS]_H = 0.58$ моль/л; σ – удельная поверхностная энергия сульфида металла (поверхностное натяжение), $\sigma = 1.0$ Дж/м² [101]; V_M – мольный объем синтезируемой фазы, $V_{M(PbS)} = 3.32 \cdot 10^{-5}$ м³/моль [34]; $r_{кр}$ – радиус зародыша критического размера, $r_{кр} = 3.37 \cdot 10^{-9}$ м [101], R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К); T – температура, 353 К.

Известно, что особенностью метода химического осаждения является достаточно высокая вероятность протекания помимо основной реакции образования PbS еще и побочной реакции, в результате которой образуются труднорастворимые соединения гидроксида $Pb(OH)_2$ и цианмида свинца $PbCN_2$. Включение этих примесных фаз в состав сульфида свинца способно влиять как на морфологию и кристаллическую структуру, так и электрофизические и функциональные свойства пленок. Оценка возможности их образования проведена по уравнениям:

$$pC_H = pPP_{Pb(OH)_2} - p\alpha_{Pb^{2+}} - 2pK_W + 2pH, \quad (2.6)$$

$$pC_H = pPP_{PbCN_2} - p\alpha_{Pb^{2+}} - \left(pk_{H_2CN_2} - 2pH + \frac{1}{2}pK_c + \frac{1}{2}p[N_2H_4CS]_H + \frac{1}{2}p\left(\frac{\beta_S}{\beta_{II}}\right) \right) \quad (2.7)$$

где $PP_{Pb(OH)_2}$ – произведение растворимости гидроксида металла ($pPP_{Pb(OH)_2} = 14.09$ [102]); K_W – ионное произведение воды ($pK_W = 12.57$ [98]), PP_{PbCN_2} – произведение растворимости цианмида свинца ($pPP_{PbCN_2} = 15.8$) [94].

Расчеты показали, что необходимые условия для образования фазы цианмида свинца в рассматриваемой реакционной системе не создаются. Концентрационные области образования твердых фаз PbS и $Pb(OH)_2$ в виде трехмерных графических зависимостей приведены на рис. 2.2.

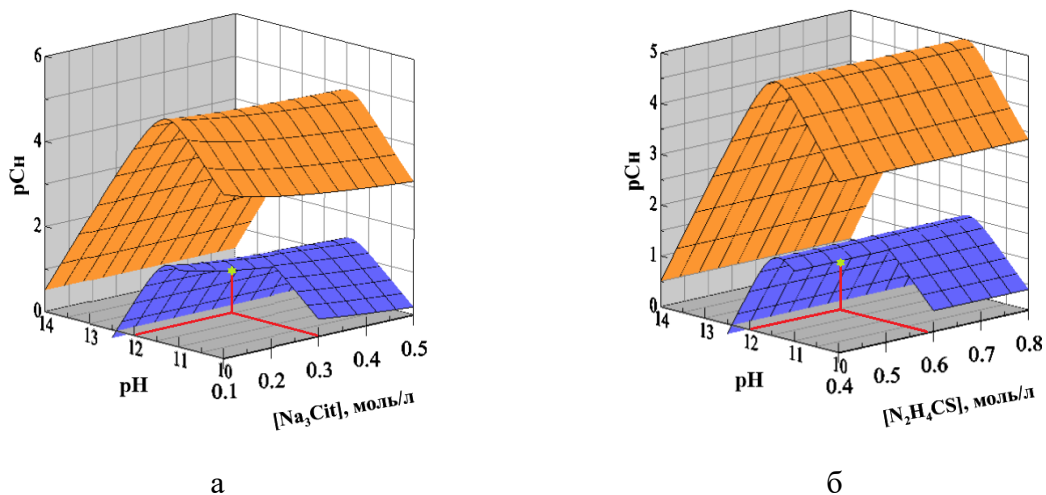


Рисунок 2.2 – Граничные условия образования труднорастворимых фаз PbS (оранжевая плоскость) и Pb(OH)₂ (синяя плоскость) в системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃C₆H₅O₇ – NH₄OH – N₂H₄CS» при изменении pH раствора и концентрации цитрата натрия (а), а также тиомочевины (б). Расчет выполнен при [N₂H₄CS] = 0.58 моль/л (а); [NH₄OH] = 4.0 моль/л (а, б); [Na₃C₆H₅O₇] = 0.3 моль/л (б) и температуре T = 353 К. Звездочкой показан состав реакционной смеси, используемый в работе

Значительного влияния на области образования обсуждаемых соединений в выбранных нами диапазонах концентраций не оказывают как цитрат натрия, так и тиомочевина (рис. 2.2 а,б). Концентрационная область, заключенная между поверхностями, отвечающими за образование PbS (верхняя) и Pb(OH)₂ (нижняя) соответствует прогнозируемому осаждению одной твердой фазы сульфида свинца в интервале pH = 10.0-14.0. В области pH ниже концентрационной поверхности, принадлежащей гидроксиду свинца, происходит совместное осаждение твердых фаз сульфида PbS и гидроксида Pb(OH)₂ при pH = 10.0-12.5. Причем примесная фаза Pb(OH)₂ при осаждении сульфида свинца может выполнять роль естественного активатора поверхности подложки, а OH-ионы центров конденсации, т.е. образование сульфида свинца будет происходить по гетерогенному механизму путем сульфидизации гидроксида свинца.

Таким образом, на основе анализа ионных равновесий, проведенных в обсуждаемой системе, для химического осаждения пленок PbS выбран состав реакционной смеси содержащей 0.04 моль/л Pb(CH₃COO)₂, 0.3 моль/л Na₃C₆H₅O₇, 4.0 моль/л NH₄OH и 0.58 моль/л N₂H₄CS.

2.2 Влияние природы подложки на толщину, морфологию и состав пленок PbS

Химическим осаждением из приведенной выше реакционной смеси при 353 К в течение 90 минут получены светло-серые пленки PbS с хорошей адгезией к подложкам из предметного стекла, фотостекла, ситалла, сапфира, кварца, поликора, Si(100), Si(111), Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, SiO₂/Si, ИТО/стекло, Au/стекло. Таким образом, для сравнительного анализа использована поверхность проводника, полупроводника и диэлектрика, являющихся кристаллическими, полукристаллическими или аморфными веществами, в том числе прозрачными и непрозрачными материалами.

Зарождение и рост пленки PbS требует создания благоприятных условий, к которым следует отнести в зависимости от применения удачный выбор материала подложки, поскольку состав реакционной смеси и условия процесса осаждения (температура и длительность) остаются постоянными. Влияние природы подложки на динамику химического осаждения сульфида свинца представляет зависимость толщины пленки PbS, осажденной на подложки из Si(111) (зеленая линия), ситалла (черная линия), Au/стекло (фиолетовая линия), кварца (оранжевая линия), предметного стекла (синяя линия), фотостекла (красная линия), от длительности химического осаждения при 353К.

Результаты изменения оцененной с использованием интерференционного микроскопа толщины пленок PbS от длительности химического осаждения иллюстрирует рис. 2.3. Видно, что на Si (111), Au/стекло и ситалле с полукристаллической структурой толщина пленки PbS составляет $(590-610) \pm 20$ нм, что в ~1.2 раза больше, чем на аморфных подложках (кварц, предметное стекло и фотостекло), где толщина пленки не превышает $(460-495) \pm 20$ нм. Это объясняется тем, что как Si и Au, так и ситалл имеют центры кристаллизации, облегчающие зарождение и последующий ускоренный рост пленки PbS.

Кинетика наращивания пленки PbS при химическом осаждении показывает интенсивный рост толщины полупроводникового слоя в первые 30 минут синтеза до ~350 – 400 нм со средней скоростью ~ 11.7-13.3 нм/мин. С увеличением продолжительности до 60 минут скорость роста пленки значительно замедляется до ~ 2.7-3.8 нм/мин, а ее толщина достигает 430–515 нм. Последующая выдержка до 90 минут способствует стабилизации нарастания слоя PbS при средней скорости ~ 1.1-3.1 нм/мин.

Толщина пленок PbS, осажденных на Si (100), Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, SiO₂/Si, ИТО/стекло составляет ~530-580 нм, а на поликоре – 520 нм. То есть толщина пленок сульфида свинца на подложках кристаллической или полукристаллической структуры примерно на 70-130 нм больше, чем на аморфных.

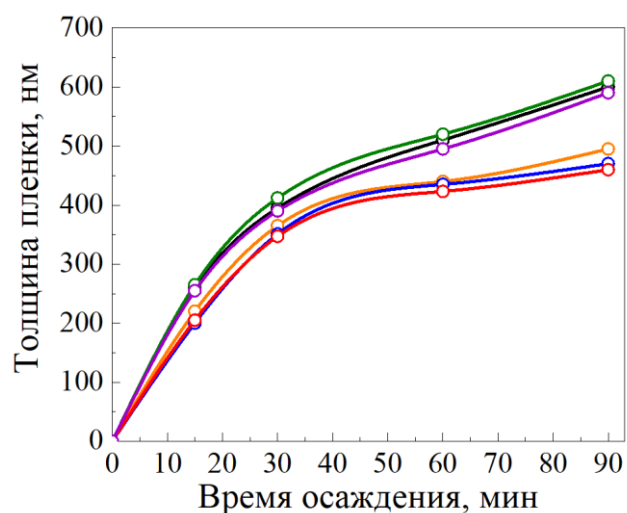


Рисунок 2.3 – Зависимость толщины пленок PbS, осажденных на Si(111) (зеленная линия), ситалле (черная линия), Au/стекло (фиолетовая линия), кварце (оранжевая линия), предметном стекле (синяя линия), фотостекле (красная линия), от длительности химического осаждения при 353 К

Размер и форма зерен, формирующих тонкопленочные слои PbS на подложках различной природы, определяют структурные, оптические и, следовательно, их функциональные свойства. Известно, что химическое осаждение пленки сульфида свинца происходит в неравновесных условиях, обусловленных высокой скоростью превращения соли металла в сульфид на начальной стадии процесса (~11.7-13.3 нм/мин). В результате образуются поликристаллические пленки, состоящие из плотно прилегающих друг к другу хорошо ограненных кристаллитов в форме трех- и четырехугольных призм, но разных по размеру и кристаллографической ориентации относительно плоскости поверхности подложки. Подтверждением служат электронно-микроскопические изображения тонкопленочных слоев PbS (рис. 2.4-2.6), осажденных на обсуждаемых в работе подложках.

В пленках PbS на кварце (рис. 2.4а), сапфире (рис. 2.5а) и Si(111) (рис. 2.6б) на фоне хаотической ориентации зерен реализуется рост кристаллитов с энергетически выгодной преимущественной ориентацией (111) (красные кружки). Однако пленкам PbS, осажденным на поверхности Si(100) (рис. 2.5в) и Au/стекло (рис. 2.6в), характерно наличие кристаллитов преимущественно с ориентациями (220) (зелёные линии) и (200) (синие линии). Пленки PbS, осажденные на другие подложки, используемые нами (рис. 2.4 б,в, 2.5 г и рис. 2.6 а,б), включают кристаллиты двух типов кристаллографической ориентации (111) (красные кружки) и (220) (зеленые линии).

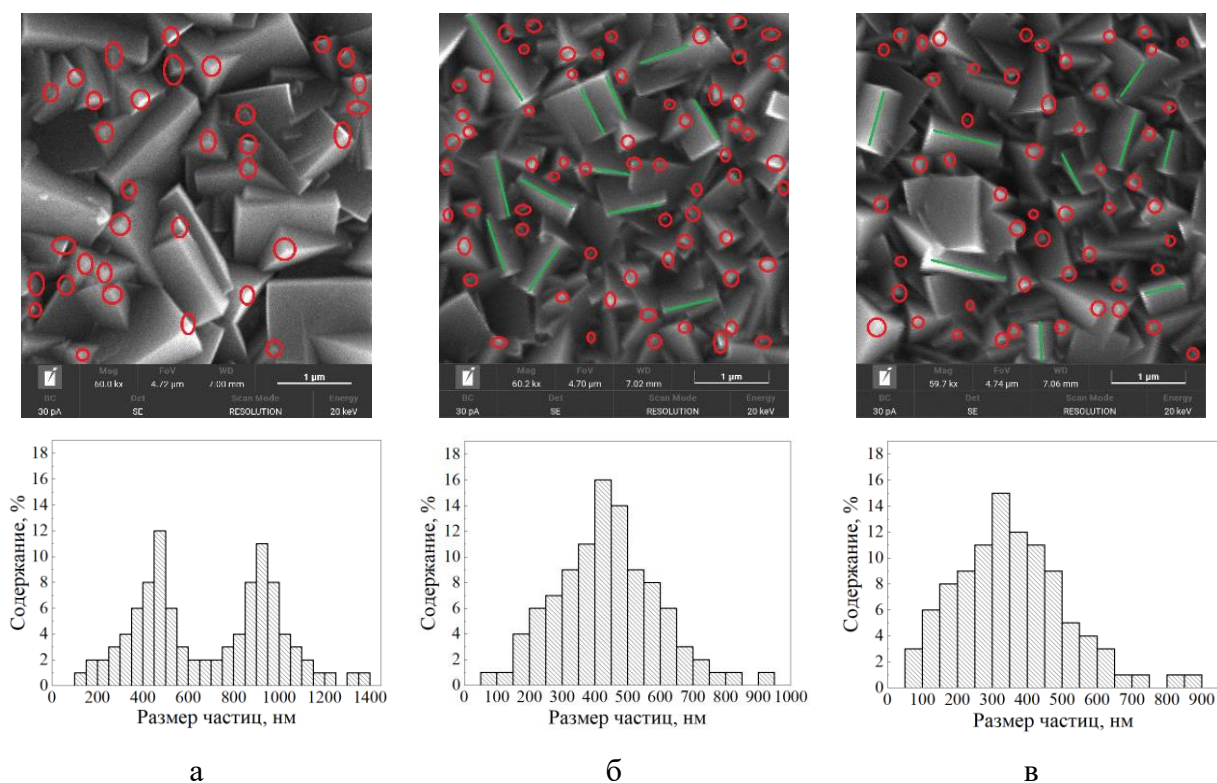
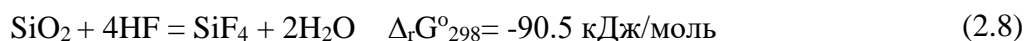


Рисунок 2.4 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, химически осажденных на подложках из кварца (а), фотостекла (б), предметного стекла (в) и размерные распределения кристаллитов в них. На микрофотографиях кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111) отмечены красными кружками, а (220) – зелеными линиями

В работе проведен статистический анализ распределения средних размеров кристаллитов с различной ориентацией в пленках сульфида свинца, осажденных на используемые подложки. Гистограммы распределения кристаллитов, формирующих пленку PbS, свидетельствуют о различном ее гранулометрическом составе. Четкое бимодальное распределение кристаллитов по размерам наблюдается только в пленке PbS, осажденной на кварц (99.9% SiO₂): на гистограмме имеется 2 максимума: для размеров кристаллитов 350-550 нм (~30%) и 850-1000 нм (40%) (рис. 2.4а). Высокая доля кристаллитов крупных размеров (1.1-1.4 мкм), составляющая до 9 %, несмотря на угол смачивания поверхности подложки, равный 0, вероятно, обусловлена наличием значительного энергетического барьера при формировании пленки на аморфной подложке в отсутствие большого числа активных центров.

Поэтому процесс зародышеобразования на поверхности кварца осуществляется с участием относительно малого числа зародышей, роль которых предположительно выполняют частицы продуктов гидролиза тетрафторида кремния SiF₄, образовавшиеся в

результате предварительного травления поверхности подложки во фтористоводородной кислоте [103]:



То есть на поверхности кварца происходит островковый рост зерен по модели Фольмера –Вебера, в которой межатомное взаимодействие между адатомами больше, чем между адатомом и атомом подложки.

Распределение кристаллитов по размерам в пленках, полученных на фотостекле (74% SiO₂) и предметном стекле (72.2 % SiO₂), можно отнести к мономодальному. Максимум распределения частиц на поверхности фотостекла соответствует размерам 300-500 нм (~59%) при 1% наночастиц (рис. 2.4б). Форма кристаллитов в пленке PbS, осажденной на предметное стекло, не изменяется, но происходит уменьшение их размеров до 250-400 нм (~53%) с содержанием до 3% наночастиц (рис. 2.4в). Образование кристаллитов меньшего размера на аморфных подложках из предметного стекла и фотостекла по сравнению с подложкой из плавленого кварца обусловлено более развитым микрорельефом их поверхности за счет избирательного взаимодействия травителя (фтористоводородной кислоты) помимо диоксида кремния с входящими в состав подложек Na₂O (14.3 и 13.4%) и CaO (6.4 и 8.0 %) [104]:



С учетом процентного содержания оксидов SiO₂, Na₂O и CaO в составе подложек, рассчитанные значения изменения энергии Гиббса для стандартных условий $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ на основе термодинамических характеристик, участвующих в реакциях (2.8-2.10) веществ [105], показали, что по возрастанию свободной энергии в процессах взаимодействия с фтористоводородной кислотой подложки можно расположить в ряд: плавленый кварц (-90.5 кДж/моль) → фотостекло (-139.64 кДж/моль) ≈ предметное стекло (-140.43 кДж/моль). Результаты расчета $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ свидетельствуют о возможности самопроизвольного протекания приведенных реакций травления, что фактически предполагает соответствующее изменение микрорельефа поверхности и увеличение числа центров зародышеобразования. То есть присутствие и количество различных оксидов можно рассматривать как появление дополнительных центров кристаллизации, которые существенно влияют на рост пленки.

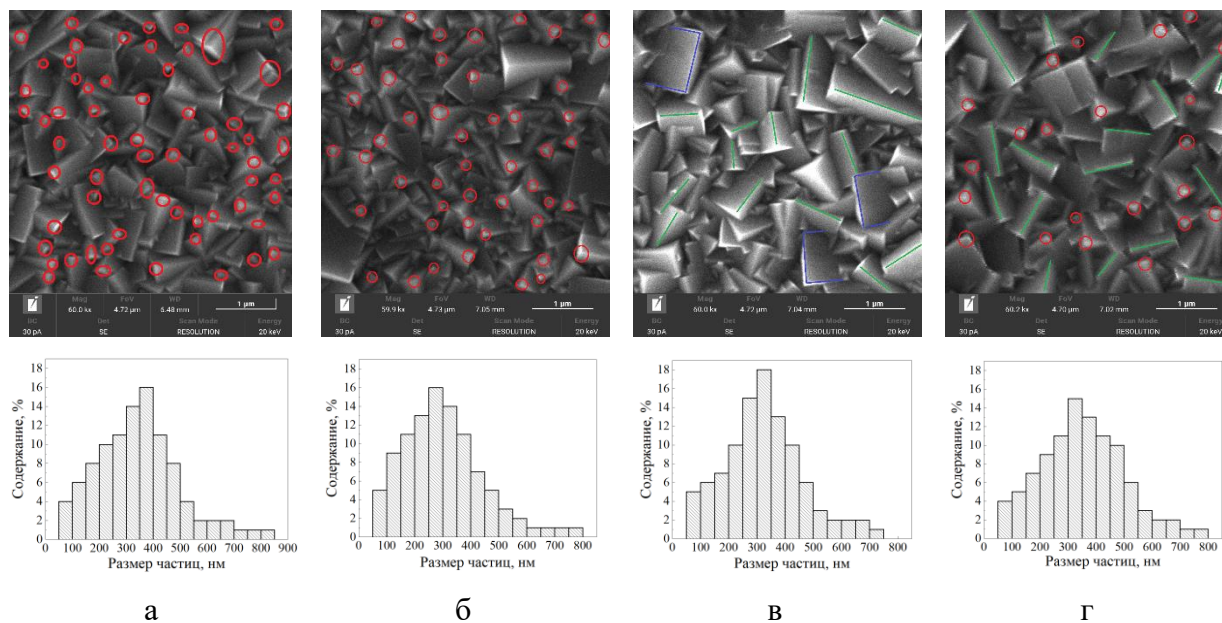
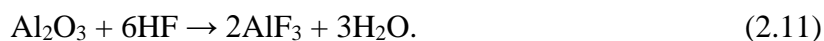


Рисунок 2.5 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, химически осажденных на подложках из сапфира (а), Si(111) (б), Si(100) (в), Ge *n*-тип (г) и размерные распределения кристаллитов в них. На микрофотографиях кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111) отмечены красными кружками, (220) – зелеными линиями, а (200) – синими линиями

Другим фактором, влияющим на структуру пленки PbS, можно отнести кристаллографический порядок плоскости, на которую проводится осаждение, т.е. ориентирующее влияние поверхности подложки [106]. Ориентированный рост пленки на подложке происходит, если подложка монокристаллическая и различие в постоянной кристаллической решетки с PbS не превышает 10-15%.

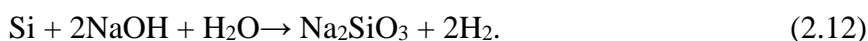
Результаты электронной микроскопии показывают, что формирование плёнки сульфида свинца на кристаллических подложках, таких как сапфир, монокристаллические кремний и германий, происходит из кристаллитов меньшего размера по сравнению с тонкоплёночными слоями, полученными на аморфных подложках. Это, вероятно, обусловлено наличием на их поверхности бóльшего числа центров зародышеобразования, обусловленного кристаллической структурой подложечного материала и интенсивным протеканием его травления в процессе подготовки поверхности к осаждению тонкоплёночного слоя PbS. Рассчитанный параметр псевдокубической решетки сапфира, принадлежащий гексагональной сингонии $3m$ с параметрами $a = 0.4758$ нм; $c = 1.2991$ нм, составил 0.63 нм, а различие с параметром решетки PbS (0.5936 нм) не превышает 6%.

Процесс травления сапфира во фтористоводородной кислоте, способствующей изменению микрорельефа поверхности, можно представить следующим уравнением [107]:



Косвенным подтверждением этого взаимодействия является достаточно высокое расчетное значение изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ (-340.7 кДж/моль). Следует отметить, что в отличие от кварцевых и стеклянных подложек сапфир обладает кристаллической структурой, а в результате реакции подтравливания фтороводородной кислотой образуется хорошо растворимое соединение AlF_3 , а также возможное образование прочных фторидных комплексов алюминия. То есть приведенные факторы будут способствовать высокой плотности зародышеобразования на поверхности сапфира, и, следовательно, меньшему размеру зерен. Поэтому тонкопленочный слой PbS благодаря развитой поверхности сапфира состоит из ~52% кристаллитов размером 150-400 нм и ~4% наночастиц (рис. 2.5 а).

Развитая поверхность кремниевой подложки образуется в процессе взаимодействия Si с водным раствором гидроксида натрия, описываемая реакцией [107]:



Интенсивное выделение водорода, наблюдаемое в процессе травления кремниевой подложки, и достаточно высокое значение изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^{\circ}_{298}$ этой реакции (-298.31 кДж/моль), служат подтверждением ее реализации. Развитая поверхность кремния за счет травления и различие параметра решетки сульфида свинца и кремния (ГЦК типа алмаза) с параметром 0.54307 нм, составляющее ~ 8.4% способствуют формированию пленки с высокой частотой зародышеобразования, что ведёт к уменьшению размера частиц и их уплотнению. Анализ рис. 2.5 б,в показывает, что тонкопленочный слой PbS на поверхности кремниевых подложек с обеими ориентациями формируется из однородных кристаллитов размером 200-450 нм (~56%) с содержанием наночастиц ~ 5%.

В отличие от кремния реакция между германием и щелочью возможна лишь в присутствии окислителя, отсутствующего в растворе травления. Однако кристаллическая структура Ge (ГЦК типа алмаза) и близость постоянных кристаллических решеток германия $a_{\text{Ge}} = 0.5657$ нм и сульфида свинца $a_{\text{PbS}} = 0.5936$ нм (отличие ~ 3%) позволили обеспечить формирование пленок PbS на поверхности подложки с высокой степенью зародышеобразования, способствуя уменьшению размера зерен (рис. 2.5 г). Так, тонкопленочный слой PbS, синтезированный на поверхности Ge, состоит из кристаллитов размером от 250 до 500 нм (примерно 60 %) с содержанием ~ 4 % частиц нанодиапазона.

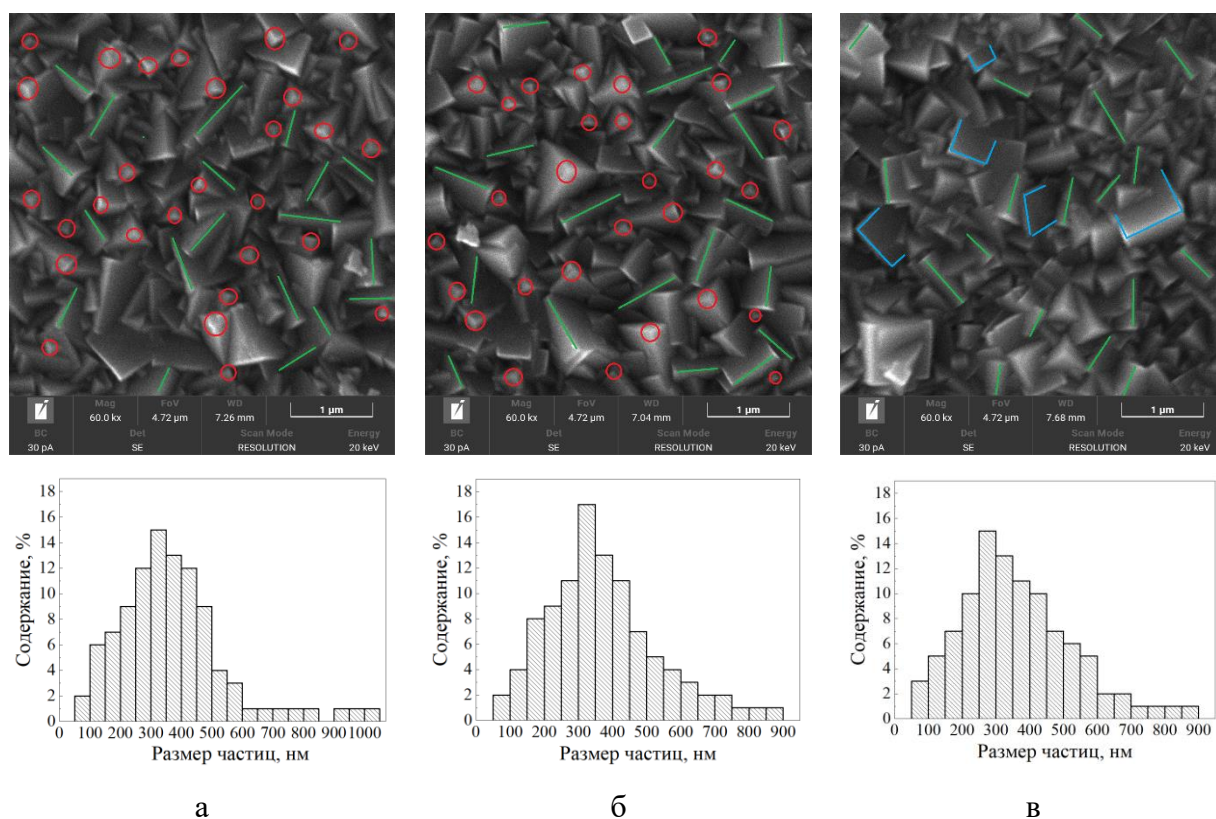


Рисунок 2.6 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, химически осажденных на подложках из ситалла (а), стекла/ITO (б), стекла/Au (в) и размерные распределения кристаллитов в них. На микрофотографиях кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111) отмечены красными кружками, (220) – зелеными линиями, а (200) – синими линиями

Как отмечается в [70] ситалл, представляющий собой стеклокерамический материал с полукристаллической структурой, содержит «каталитические добавки», которые вызывают появление большого количества центров кристаллизации и создают условия для образования мелкокристаллической структуры. Исследование микроструктуры тонкопленочного слоя PbS на ситалле (рис. 2.6 а) показало, что пленка в основном состоит из кристаллитов размером от 200 до 500 нм (~79%). При этом наблюдается присутствие и более мелких кристаллитов размером до 100 нм, содержание которых на поверхности ситалла составляет около 2%.

Исследование синтезированной пленки PbS на поверхности ITO/стекло (рис. 2.6 б), представляет собой локально неоднородную поверхность. В результате на объёмно-центрированной кубической структуре слоя $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$, нанесенного на стекло, образуется пленка PbS, состоящая из кристаллитов размером от 150 до 450 нм (~69%) с содержанием ~ 2% наночастиц и до ~ 10% кристаллитов более крупной размеров (600 до 900 нм).

Адгезия твердой фазы PbS к рассмотренным подложкам определяется ван-дер-ваальсовыми силами. В случае использования стеклянной подложки с нанесенным слоем золота возможно дополнительное химическое и электростатическое взаимодействие между ионами серы S^{2-} в растворе, образующимися ионами S^{2-} в результате гидролитического разложения тиомочевины ($N_2H_4CS = H_2CN_2 + H_2S$; $H_2S = 2H^+ + S^{2-}$), и ионами Au^{2+} с образованием связи Au – S, облегчая формирование пленки сульфида свинца. Поэтому поверхность слоя золота на стеклянной подложке не подвергали травлению с целью увеличения адгезии пленки, была проведена лишь ультразвуковая очистка в дистиллированной воде в течение 6 минут для создания гидрофильной поверхности. Исследование рисунка 2.6в позволяет сделать вывод о том, что тонкопленочный слой PbS, синтезированный на поверхности слоя Au, содержит преимущественно однородные кристаллиты размером от 200 до 450 нм, составляющие примерно до 59 % от общего числа зерен при содержании ~ 3 % наночастиц.

Для установления элементного состава синтезированных пленок PbS был проведен локальный энергодисперсионный микроанализ (EDX) по всей площади поверхности слоев не менее чем в 10 точках. Слои анализировали на содержание свинца, серы и кислорода. Результаты элементного анализа, представленные в таблице 2.1, позволяют заключить, что природа материала подложки оказывает влияние на состав пленки PbS. В синтезированных пленках содержание свинца составляет 49.5-50.8 ат. %, серы – 45.8-47.3 ат. %, кислорода – 2.1-3.4 ат. %. Отметим, что соотношение суммы содержания серы и кислорода к металлу указывает на незначительный избыток свинца, кроме Si(100) и Si(111)).

Присутствие кислорода в составе пленок связано с тем, что образование фазы гидроксида свинца доказано результатами термодинамической оценки граничных условий образования PbS и $Pb(OH)_2$ в используемой реакционной смеси [1, 108]. По мнению многих исследователей [2, 109], активное зарождение пленки PbS с высокой адгезией к подложке происходит на ее поверхности только в случаях, когда в реакционной смеси образуется коллоидная форма гидроксида металла. Адсорбируемые коллоидные частицы гидроксида свинца, сульфидизируясь, обеспечивают формирование центров нуклеации и последующего роста пленки. Кроме образования $Pb(OH)_2$, возможно включение в пленку кислорода в составе кислородсодержащих соединений свинца, таких как карбонат $PbCO_3$, образующийся в результате поглощения щелочной реакционной смесью CO_2 из воздуха [108, 110, 111], оксид PbO и сульфат $PbSO_4$ при окислении сульфида свинца [112, 113], также сорбции на межфазных границах ионно-радикальных форм O^{2-} и OH^- [114].

Таблица 2.1 – Элементный состав пленок PbS, осажденных на различных подложках

Подложечный материал	Содержание элементов, ат. %			Формульный состав
	Pb±0.5	S±0.4	O±0.3	
Si (100)	49.7	47.2	3.1	Pb _{0.994} S _{0.944} O _{0.062}
Si (111)	49.5	47.4	3.1	Pb _{0.990} S _{0.948} O _{0.062}
SiO ₂ /Si	50.1	46.9	3.0	Pb _{1.002} S _{0.938} O _{0.060}
Сапфир	50.2	47.3	2.5	Pb _{1.004} S _{0.946} O _{0.040}
Ситалл	50.7	47.1	2.2	Pb _{1.004} S _{0.942} O _{0.044}
ITO/стекло	50.4	46.6	3.0	Pb _{1.008} S _{0.932} O _{0.060}
Au/стекло	50.4	46.7	2.9	Pb _{1.008} S _{0.934} O _{0.058}
Ge <i>p</i> -тип	50.4	46.4	3.2	Pb _{1.008} S _{0.928} O _{0.064}
Ge <i>n</i> -тип	50.5	46.6	2.9	Pb _{1.010} S _{0.932} O _{0.058}
Поликор	50.5	46.4	3.1	Pb _{1.010} S _{0.928} O _{0.062}
Фотостекло	50.5	46.5	3.0	Pb _{1.010} S _{0.930} O _{0.060}
Предметное стекло	50.7	47.2	2.1	Pb _{1.014} S _{0.944} O _{0.042}
Кварц	50.8	45.8	3.4	Pb _{1.016} S _{0.916} O _{0.068}

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что, несмотря на одинаковые условия химического осаждения (состав раствора, температура и длительность процесса) выявленные особенности морфологии и состава пленок PbS определяются различными условиями зародышеобразования и роста твердой фазы в зависимости от природы подложки.

2.3 Топология и фрактальная размерность

Шероховатость как поверхности подложки, так и плёнки PbS, характеризующих отклонения реальных поверхностей от номинально гладких, состоящих из чередующихся ориентированных или беспорядочно расположенных выступов и впадин, является важнейшим параметром, непосредственно влияющим на физические, оптические и функциональные свойства полупроводникового соединения. Поэтому исследование рельефа поверхности используемых подложек до и после травления, а также пленок PbS, химически осажденных на их поверхность, с анализом структурных особенностей их роста в процессе химического осаждения позволит получить более полную информацию о характере рельефа поверхности и сформировать представление об отдельных неоднородностях микроструктуры, плотности распределения высот и впадин в пределах сканируемого участка.

Согласно литературным источникам, величина шероховатости поверхности используемых в работе подложек различна, в частности, у кварца она составляет от 1.3 до 3-5 нм [76, 115] и даже до 6 нм [116]. Для предметного стекла этот показатель находится в пределах 15.6-19.3 нм [117, 118], а для фотостекла составляет ~20 нм [119]. Поверхность кристаллических подложек обладает минимальной шероховатостью по сравнению с аморфными. Например, шероховатость поверхности сапфира составляет менее 0.5 нм [12], у кремния – от 0.17 до 0.29 нм [120, 121], а у германия значение находится в диапазоне ~ 0.3 до 0.6 нм [19]. Согласно технической документации, шероховатость поликристаллического ситалла составляет ~ 32 нм [122], а ИТО/стекло – 3 нм [123].

Для повышения шероховатости поверхности подложки с целью обеспечения хорошей адгезии к ней пленки PbS проводили травление в разбавленном растворе фтористоводородной кислоты HF (1:20) при комнатной температуре в течение 5 сек или в едком натре NaOH (5 моль/л) при температуре 60 °С в течение 30 сек в зависимости от используемых подложек. Отметим, что поверхность Au/стекло не подвергалась травлению, была проведена лишь ее очистка в дистиллированной воде с помощью ультразвука.

АСМ изображения пленок PbS, подложек после травления их поверхности в HF или NaOH и профили среднеквадратической шероховатости подложек (оранжевый цвет) и пленок (черный цвет) приведены на рис. 2.7 и 2.8 для областей сканирования 4×4 и 10×10 мкм соответственно. Качественный анализ результатов АСМ исследования дает возможность увидеть, что, во-первых, области сканирования демонстрируют масштабную зависимость микрорельефа как поверхности подложек, так и пленок; во-вторых, рельеф пленочного покрытия не повторяет элементы рельефа подложки.

Возникшие неоднородности, которые наблюдаются на поверхности подложек, выступают центрами зародышеобразования и роста фазы PbS на обсуждаемых подложках, а их геометрия будет придавать свои особенности морфологии и кристаллической структуре осаждаемых пленок. Рассмотрим их поподробнее.

После травления исходных подложек наблюдается формирование нерегулярной поверхности, покрытой набором неоднородных по форме образований различной высоты. Так, на поверхности кварцевой подложки, травление которой проведено в HF, образуются четко упорядоченные четырёхгранные столбчатые структуры высотой ~62-64 нм (рис. 2.7-2.8а), являющиеся продуктом гидролиза SiF₄.

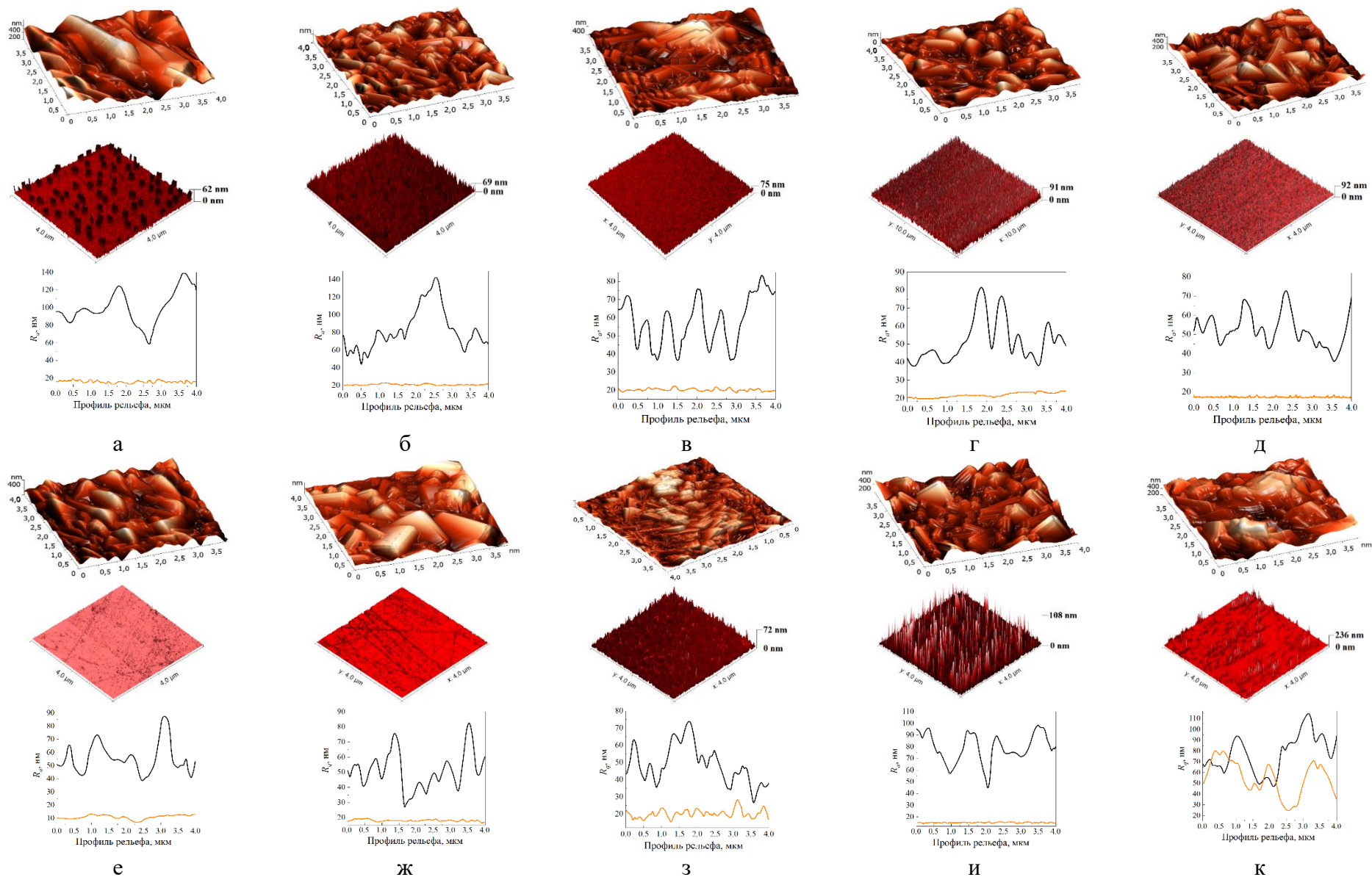


Рисунок 2.7 – АСМ изображения пленок PbS, подложек после травления их поверхности в HF или NaOH и среднееквадратичное значение профиля шероховатости подложек (оранжевый цвет) и пленок (черный цвет). Материал подложки: кварц (а), фотостекло (б), предметное стекло (в), Si(111) (г), Si(100) (д), сапфир (е), Ge *n*-тип (ж), ситалл (з), ITO/стекло (и), Au/стекло (к). Локальная область сканирования 4×4 мкм

Поверхности обеих стеклянных подложек покрываются многочисленными плотно прилегающими друг к другу иглоподобными образованиями, высота которых составляет до 69-71 нм на фотостекле (рис. 2.7-2.8б) и 75-84 нм на предметном стекле (рис. 2.7-2.8в). Можно предположить, что высокая плотность иглоподобных структур на стеклянных подложках обусловлена сочетанием продуктов гидролиза SiF_4 с фторидом кальция CaF_2 с кристаллической структурой флюорита ($a = 0.5463$ нм).

После травления в растворе гидроксида натрия на поверхности кремниевой подложки формируется развитая поверхность, состоящая из игольчатых структур. Высота этих структур составляет ~ 91 нм на Si(111) (рис. 2.7 г), а отдельных может достигать до 260 нм (рис. 2.8 г). На кремнии с ориентацией (100) высота структурных образований варьируется от 91 до 108 нм (рис. 2.7–2.8д). В процессе травления подложки образуется ортосиликат натрия в виде пирамидальных структур, плотно расположенных и полностью покрывающих поверхность Si(100) [124].

На поверхности ситалла и ИТО/стекло, также наблюдаются столбчатые образования, достигающие 72-131 нм (рис. 2.7-2.8з) и 108-142 нм (рис. 2.7-2.8и). Следует отметить, что шероховатость ситалла несущественно увеличивается в результате травления кристаллической части ситалла (кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) разбавленной фтористоводородной кислотой HF с образованием гексафторсиликата магния и алюминия по реакции [125, 126]:



Очистка поверхности слоя $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{SnO}_2)_{0.1}$, имеющего кубическую структуру ОЦК с постоянной $a \sim 1.01$ -1.03 нм, проведена раствором щелочи NaOH, в результате которой произошло ее частичное травление по реакциям:



Поверхность Au/стекло характеризуется неоднородностью. Наблюдаются неровности различной высоты, вплоть до 427 нм (рис. 2.8к). Это явление можно объяснить, вероятно, неоднородным нанесением слоя золота на стеклянную подложку.

Химически относительно инертный к HF сапфир, а германий к NaOH после травления сохраняют довольно гладкую поверхность. Однако шероховатость пленки PbS, осажденной на эти подложки, близка шероховатости пленки сульфида свинца на кремнии (111) (см. рис. 2.7-2.8е,ж).

Одновременно с качественным обсуждением рельефа поверхности подложек и пленок PbS, нанесенных на них, был проведен количественный анализ АСМ-изображений. С этой целью были определены метрические параметры шероховатости, включая

среднеквадратичную шероховатость R_q , характеризующую высоту профиля поверхности, максимальную высоту профиля R_z , т.е. перепад высот между самой верхней и нижней точками профиля поверхности и коэффициент асимметрии R_{sk} , определяющий симметрию распределения профиля поверхности относительно средней линии.

Для наглядности на рис. 2.7-2.8 приведены профили среднеквадратической шероховатости R_q поверхности подложек (коричневый) и пленок PbS (черный), осажденных на эти подложки. Анализ среднеквадратичной шероховатости R_q пленок показал, что она зависит от типа материала подложки. Несмотря на то, что топология пленок сульфида свинца не повторяет топологию подложек, все-таки сохраняется более однородная поверхность пленок PbS, выращенных на кристаллических материалах, таких как кремний, германий и сапфир, а также на поликристаллическом ситалле. Шероховатость обсуждаемых пленок на этих подложках варьируется в интервале от 51.42 до 65.5 нм и от 57.48 до 68.4 нм в областях сканирования 4×4 и 10×10 мкм. В то же время шероховатость аморфных подложек выше, и составляет от 71.8 до 100.5 нм и от 67.7 до 168.3 нм соответственно.

Стоит отметить, что наиболее шероховатая поверхность Au/стекло: R_q составляет 80 и ~140 нм соответственно для сканов размерами 4×4 и 10×10 мкм. Особенность неоднородного рельефа поверхности Au/стекло способствует образованию наиболее шероховатой пленки PbS по сравнению с другими подложками, при этом среднеквадратическая шероховатость тонкопленочного слоя составляет 75 нм и 130 нм для областей сканирования 4×4 и 10×10 мкм.

Максимальная высота профиля R_z поверхности пленок PbS линейно уменьшается от 590 до 440 нм (4×4 мкм) и от 640 до 480 нм (10×10 мкм) в ряду: Si(111) → ситалл → Au/стекло → Si(100) → ИТО/стекло → кварц → Ge *n*-тип → кварц → предметное стекло → фотостекло.

Коэффициент асимметрии R_{sk} , описывающий фрагментарные островковые структуры пленки, характеризует несимметричность их распределения, то есть меру скошенности поверхности зерен, из которых сформирован слой. Коэффициент асимметрии структуры R_{sk} незначительно отличается от нуля, поэтому можно говорить о неравномерном распределении кристаллитов относительно центра исследуемого участка, а его положительные значения 0.36-0.66 и 0.41-0.73 свидетельствует о присутствии выпуклостей на рельефе участков сканирования размерами 4×4 и 10×10 мкм поверхности пленок PbS, осажденных на все исследуемые подложки.

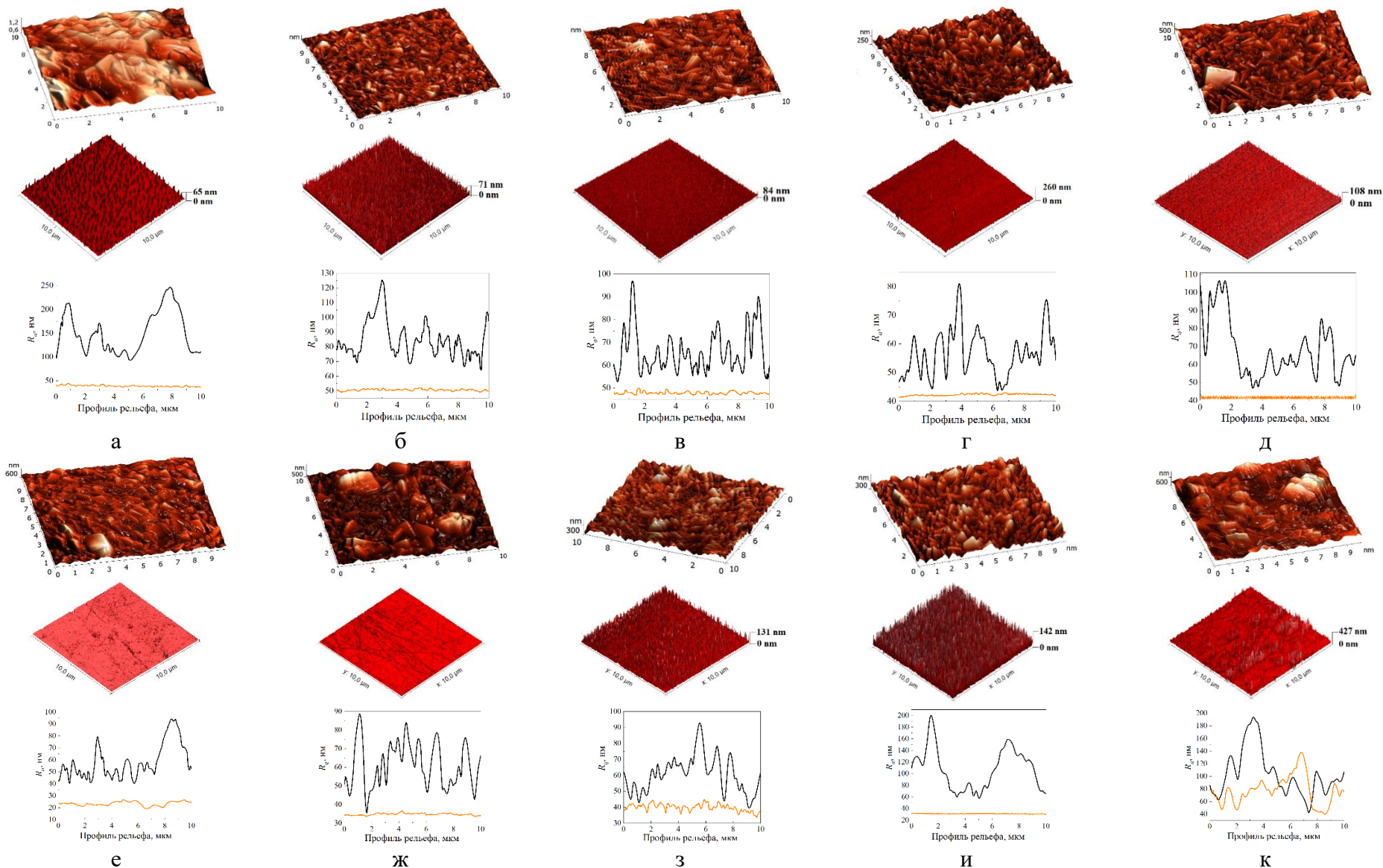


Рисунок 2.8 – АСМ изображения пленок PbS, подложек после травления их поверхности в HF или NaOH и среднее значение профиля шероховатости подложек (оранжевый цвет) и пленок (черный цвет) Материал подложки: кварц (а), фотостекло (б), предметное стекло (в), Si(111) (г), Si(100) (д), сапфир (е), Ge n-тип (ж), ситалл (з), ITO/стекло (и), Au/стекло (к). Локальная область сканирования 10×10 мкм

Важным инструментом, характеризующим механизм роста сульфида свинца при химическом осаждении, является фрактальная размерность, характеризующая степень заполнения поверхности подложки материалом пленки [127]. Оценка фрактальной размерности тонкопленочного покрытия на обсуждаемых в работе подложках была проведена путем компьютерной обработки АСМ изображений с использованием программы Gwyddion-2.55. Для определения морфологической фрактальной размерности использованы метод подсчета кубов D_c и метод триангуляции D_t , основанные на описании формы трехмерного профиля поверхности с помощью геометрических «констант». Так, для областей сканирования 4×4 и 10×10 мкм значения D_c , рассчитанные с помощью первого метода путем разбиения профиля поверхности на кубы различных размеров и подсчета их числа, занятых кластерами, практически совпадают, и равны 2.31 ± 0.03 и 2.33 ± 0.03 . В случае метода триангуляции в качестве «константы» использовалась треугольная призма, фрактальная размерность D_t имеет несколько большие значения (2.36 ± 0.03 и 2.43 ± 0.02) для тех же участков сканирования.

Согласно принятой классификации [128] значение фрактальной размерности с $D > 2.3$ предполагает рост пленки на подложке при броуновском движении и вероятности слипания близкой к 1 по механизму агрегации «кластер-частица» (Diffusion Limited Aggregation – DLA). В этом случае первичные кластеры, образующиеся в объеме реакционной смеси, осаждаются на неоднородной поверхности подложки, последовательно покрывая ее целиком, и укрупняются за счет присоединения новых частиц из раствора [128]. Роль частиц могут выполнять не закомплексованные ионы свинца Pb^{2+} , сульфид-ионы S^{2-} и промежуточные реакционные комплексы свинца $Pb^{2+} - N_2H_4CS$ и гидроксида свинца $Pb(OH)_2 - N_2H_4CS$. В результате поверхность подложки постепенно полностью заполняется кластерными образованиями более высокой масштабной иерархии. В результате формируется сплошной слой, на котором снова осаждаются (адсорбируются) из раствора упомянутые выше частицы.

Таким образом, материал подложек, ее геометрические характеристики на микроуровне определяют как шероховатость поверхности осажденных на них пленок сульфида свинца, так и их морфологию.

Упомянутая ранее неравновесность процесса химического осаждения пленок сульфида свинца [70] оказывает влияние не только на толщину и шероховатость, синтезируемых пленок, размер, форму и ориентацию зерен их формирующих, но и на возникающие при этом структурные изменения в кристаллической решетке PbS при использовании различных по химической природе материалов подложки, которые могут приводить к искажению идеальной решетки, появлению микродеформаций и высоких

напряжений в объеме тонкопленочных структур. Поэтому весьма актуальными остаются задачи по исследованию степени дефектности, текстурированности и напряжений в кристаллической решетке, возникающих при формировании пленок PbS, для решения которых идеально подходит рентгеновская дифракция.

2.4 Рентгеноструктурный анализ пленок PbS

Ключевыми факторами успешной реализации в пленках сульфида свинца необходимых физико-химических свойств, определяющих функциональные свойства материала и его пригодность для создания различных оптоэлектронных устройств, является фазовый состав и структурное состояние, как то, тип кристаллической решетки, наличие и распределение различного вида дефектов, внутренних микронапряжений и их текстуры. Кроме того, в тонких пленках возникают дополнительные составляющие влияния на обсуждаемые свойства полупроводникового соединения, такие как толщина пленки, размер, форма и ориентация зерен, материал подложки. Структурные изменения, возникающие в кристаллической решетке пленок PbS при химическом осаждении на подложки различной химической природы, а также несоответствие сопрягаемых решеток подложки и пленки [129] могут приводить к появлению текстурированности, микродеформаций и высоких напряжений в объеме тонких пленок. В результате деформируется кристаллическая решетка PbS, микроструктура которой становится несовершенной.

В настоящей работе, как показали электронно-микроскопические исследования (рис.2.3-2.5), происходит формирование поликристаллических пленок сульфида свинца с преимущественной кристаллографической ориентацией зерен в направлениях (111), либо (200), либо (220), зависящей от природы подложки. Наряду с электронной микроскопией несовершенство кристаллической структуры пленок PbS изучали методом рентгеновской дифракции с использованием стандартного метода в геометрии Брэгга-Брентано, пригодного для анализа порошковых образцов, выступающих в качестве эталона. Порошковым образцам в отличие от поликристаллических пленок PbS характерна полная хаотичность в распределении кристаллографической ориентации зерен. Поэтому для обсуждаемых пленок потребуются внесение поправок при обработке результатов рентгеноструктурного анализа.

Для проведения качественного анализа рентгенограмм пленок PbS, полученных на различных подложках, на рис. 2.9 для сравнения приведена рентгенограмма эталонного образца (порошка) PbS, съемка которого проведена в тех же условиях. Наблюдаемый на рентгенограммах пленок PbS, осажденных на подложки из кварца, Si (111), Si (100), SiO₂/Si,

сапфира, ситалла, Ge *n*-типа, поликора, ИТО/стекло, предметного стекла, фотостекла, Ge *p*-типа, Au/стекло, набор дифракционных отражений характерен кубической гранецентрированной решетке типа NaCl (*B1*, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Что касается пленок, осажденных на Si(111), Si(100), SiO₂/Si, Ge *n*- и *p*-типа проводимости, для получения достоверных сведений об особенностях их кристаллической структуры при анализе экспериментальных рентгенограмм из рассмотрения были исключены дифракционные отражения подложек (Si и Ge).

Еще одной особенностью рентгенограмм обсуждаемых пленок является значительное отличие интенсивности экспериментальных рефлексов (111), (200) и (220) от интенсивности рефлексов эталонного образца PbS (порошка). Этот факт подтверждает информацию электронной микроскопии о наличии в обсуждаемых пленках различного количества зерен с преимущественной ориентацией в направлениях (111), (200) и (220). Значительное увеличение интенсивности рефлекса с индексом (111), обнаруженное на рентгенограммах большинства поликристаллических пленок PbS, свидетельствует о преобладании в них кристаллитов с преимущественной ориентацией (111). Исключением являются пленки, осаждение которых проведено на подложки из Ge *p*-тип и Au/стекло (рис.2.7, 2 нижние рентгенограммы). На этих рентгенограммах наблюдается максимальная интенсивность рефлекса (200), т.е. формирование пленок PbS в этом случае в основном происходит из кристаллитов с преимущественной ориентацией (200).

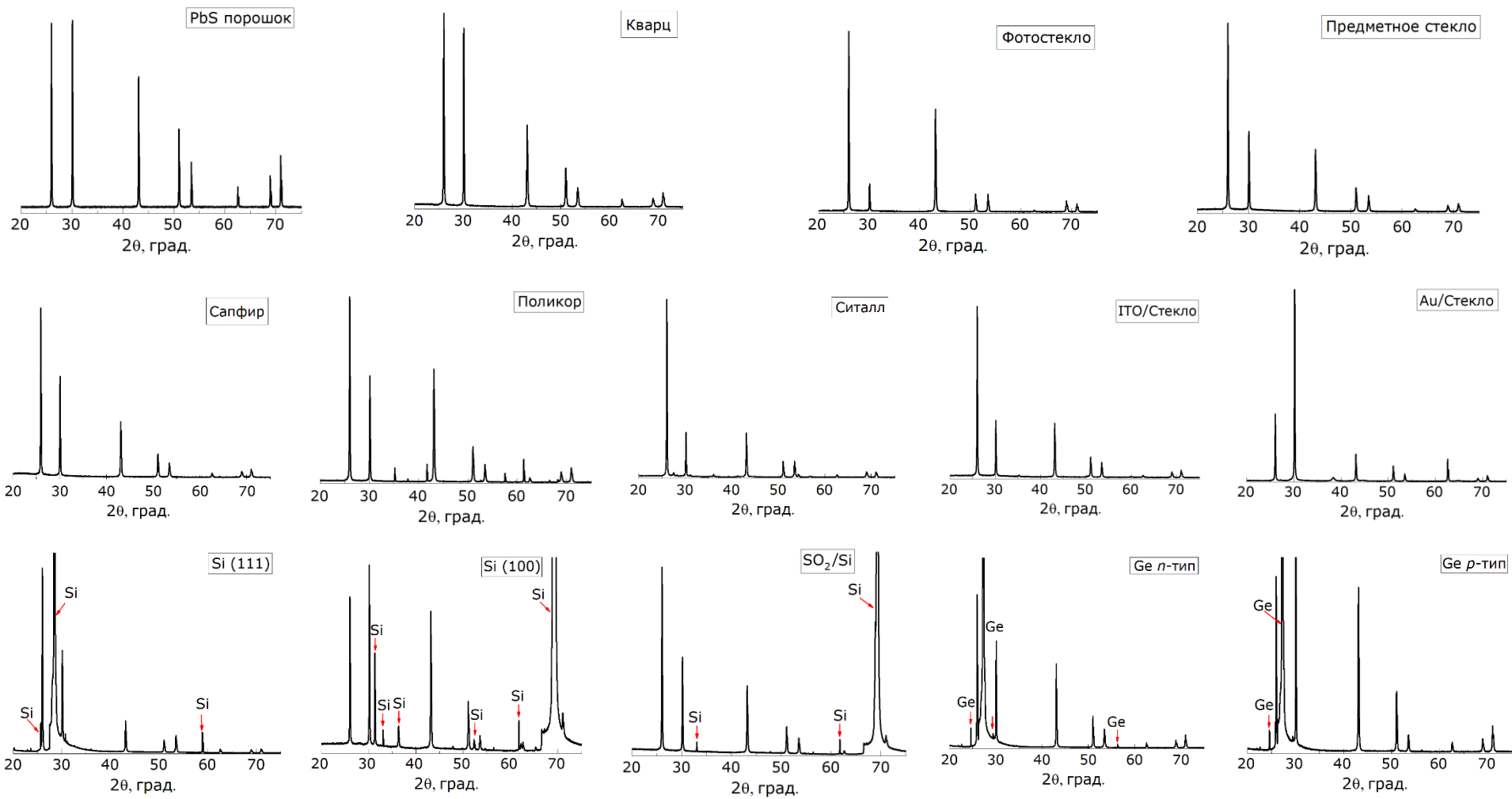


Рисунок 2.9 – Экспериментальные рентгенограммы эталонного образца (порошка) и пленок PbS, химически осажденных на подложки различной природы. На рентгенограммах пленок PbS, осажденных на Si(111), Si(100), SiO₂/Si, Ge *n*- и *p*-типа проводимости наряду с рефлексами ГЦК типа *B1* (пр. гр. *Fm3m*) присутствуют рефлексы, относящиеся к Si и Ge

Стоит отметить, что дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах исследуемых тонкопленочных слоев сульфида свинца, уширены по сравнению с эталонной шириной рефлексов сульфида свинца в порошкообразном состоянии. Об этом свидетельствует рефлекс (420) порошкового (эталонного) образца PbS (а) и для сравнения пленки PbS, осажденной на подложку из кварца (б) на рис. 2.10. Уширение дифракционных отражений на рентгенограммах пленок сульфида может быть обусловлено малым размером зерен (области когерентного рассеяния рентгеновских лучей) и наличием в пленках PbS микродеформаций.

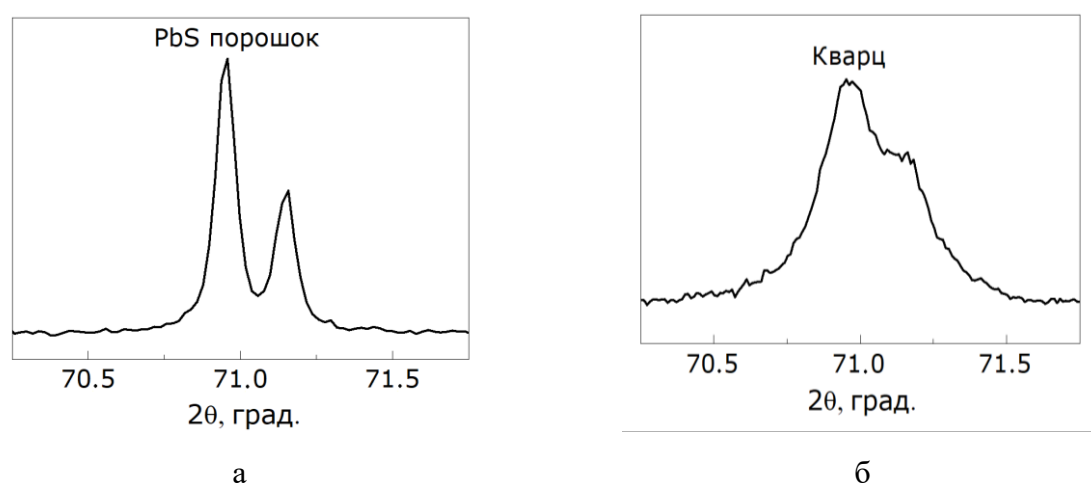


Рисунок 2.10 – Рефлекс (420) эталона (порошкообразного PbS) и пленки PbS, осажденной на подложку из кварца

С учетом индивидуальных особенностей структурного состояния пленок PbS, уширения рефлексов, преимущественной ориентации части зерен проведен комплексный анализ экспериментальных рентгенограмм с привлечением полнопрофильного метода анализа Ритвельда и программного комплекса FullProf Suite. Следует отметить, что в программе заложен алгоритм поправок на смещение нуля спектра, отклонение от плоскости рассеяния, учет угловой зависимости и другие поправки на аппаратные погрешности при юстировке образца для прецизионного уточнения параметра кристаллической решетки. В программе также учитывается, что часть зерен в объеме пленки может быть упорядочена, процентное содержание которой может быть рассчитано. В результате получена хорошая сходимость профилей экспериментальных и расчетных рентгенограмм всех синтезированных пленок (рис. 2.11-2.13).

Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение дифракционных отражений с оценкой среднего размера областей когерентного рассеяния (D), принимаемого как средний размер зерен, выполнено экстраполяционным методом

Вильямсона-Холла по зависимости $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$, где θ - угол рассеяния рентгеновских лучей, а β – физическое уширение рефлексов, показано на вставках.

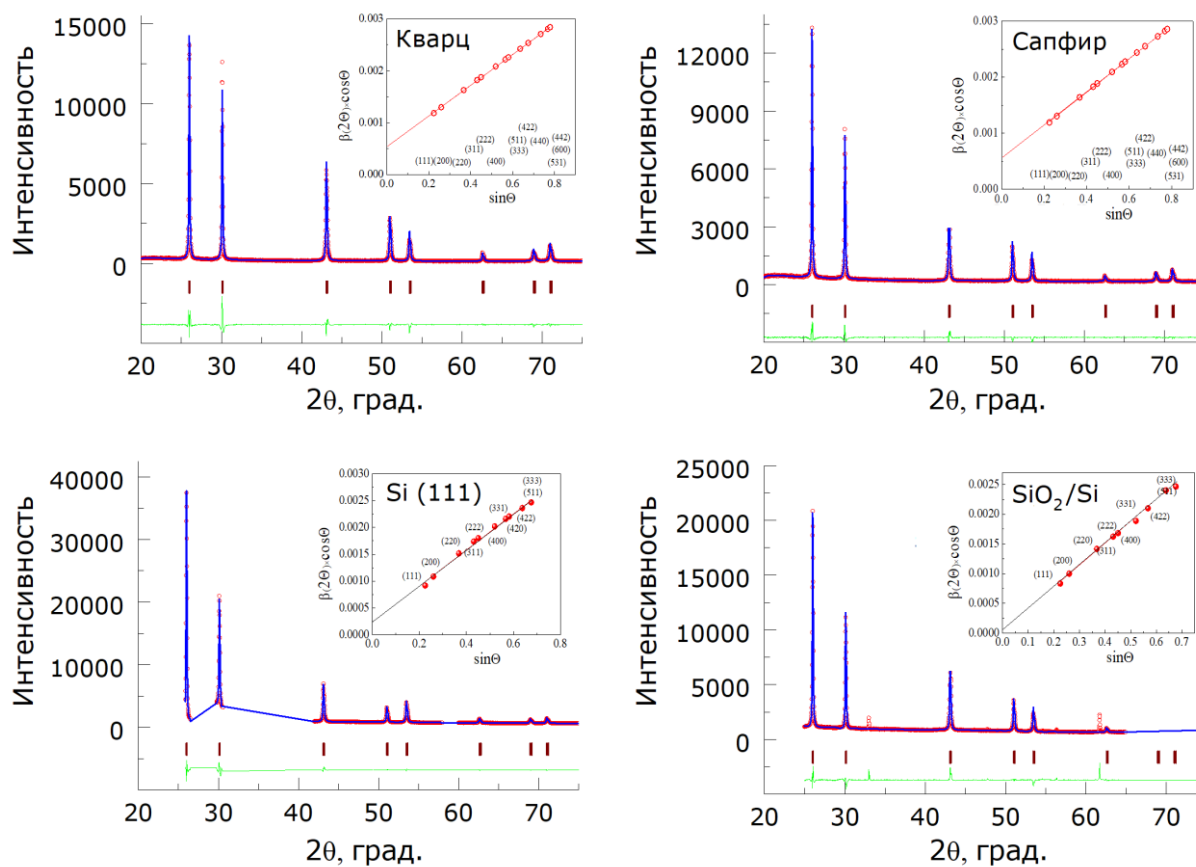


Рисунок 2.11 – Экспериментальные (красные кружки), расчетные (огнивающая синяя линия) рентгенограммы пленок PbS и разность между расчетом и экспериментом – зеленая линия, угловые положения рефлексов (штрихи). На вставках показана зависимость Вильямсона-Холла $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$

Структурное состояние полученных пленок можно условно разделить на 3 группы. К первой группе можно отнести пленки PbS, химически осажденные на подложки из кварца, сапфира, Si(111) и SiO₂/Si, в которых обнаружен лишь один тип предпочтительной ориентации зерен в направлении (111) (рис. 2.11).

Уточненные в таких предположениях структурные параметры пленок PbS, относящиеся к первой группе, т.е. обладающие преимущественной ориентацией (111), приведены в таблице 2.2. Как видно из таблицы, текстурированность $T_{(111)}$ и микронапряжения, возникающие за счет деформации кристаллической решетки S в пленках, химически осажденных на исследуемые подложки, растут в ряду: кварц → сапфир → SiO₂/Si → Si(111), а параметр кристаллической решетки пленки PbS уменьшается.

Таблица 2.2 – Параметр кристаллической решетки (a), доля зерен с преимущественной ориентацией (111), т.е. текстурированность ($T_{(111)}$), среднее значение микродеформаций ($\langle \Delta d/d \rangle$), размер областей когерентного рассеяния (D), содержание фазы с ориентацией (111) $T_{(111)}$, микронапряжения, возникающие за счет деформации кристаллической решетки (S) пленок PbS

Тип подложки	Кварц	Сапфир	SiO ₂ /Si	Si (111)
a , нм	0.593494 (5)	0.593375 (3)	5.93312(5)	0.593171(3)
$T_{(111)}$, %	11.9(4)	34.4(1)	36.2(1)	43.1
$\Delta d/d \times 10^{-4}$	10.9	10.9	8.4	12.4
D , нм	260	243	>1000	566
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	2.23	4.74	6.07	9.03

Ко второй группе были отнесены пленки PbS, осажденные на подложки из предметного стекла, фотостекла, ИТО/стекло, ситалла, Ge n -тип и поликора, в которых присутствуют зерна с преимущественной ориентацией как (111), так и (220) (рис. 2.12). Поэтому для анализа этих пленок была использована двухфазная модель, отличающаяся от вышеупомянутых пленок (рис. 2.11, табл.2.2) учетом в поликристаллических пленках PbS присутствия зерен с ориентацией как (111), так и (220).

Уточненные параметры кристаллической решетки пленок PbS, осажденных на подложки из предметного стекла, фотостекла, ИТО/стекло, ситалла, Ge n -тип проводимости и поликора, приведены в таблице 2.3. Обращает на себя внимание, что пленки PbS, осажденные на предметное стекло, ИТО/стекло, ситалл и поликор, состоят из 50-84 % зерен с преимущественной ориентацией (111), а пленки, осажденные на фотостекло и Ge n -тип, содержат таких зерен лишь ~16%.

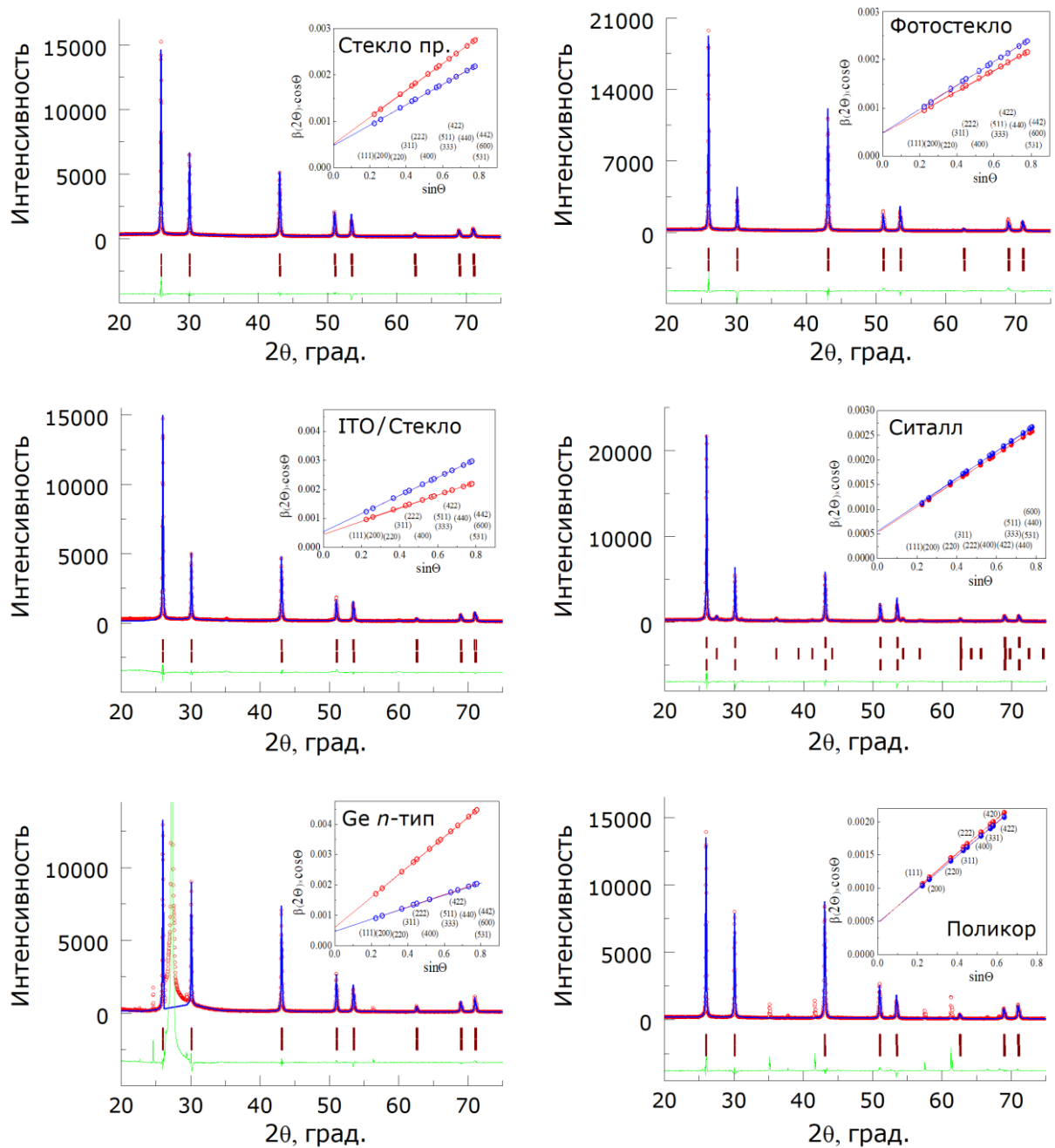


Рисунок 2.12 – Экспериментальные (красные кружки), расчетные (огibaющая синяя линия) рентгенограммы пленок PbS, разность между расчетом и экспериментом – зеленая линия, угловые положения рефлексов (штрихи). Во вставках показана зависимость Вильямсона-Холла $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$ для зерен с преимущественной ориентацией (111) (красная) и (220) (синяя)

Следует отметить отклонения параметров кристаллической решетки пленок a , осажденных на обсуждаемые подложки, в большей или меньшей степени (табл. 2.3) от параметра решетки объемного образца PbS ($a_0 = 0.5936$ нм), способствующие возникновению в них деформаций, обусловленных внутренними микронапряжениями S .

Максимальная величина внутренних микронапряжений S (12.17×10^4 кН/м²), обнаруженная в пленке PbS, осажденной на предметное стекло, у кристаллитов, ориентированных в направлении (220), в 14 раз превышает внутренние микронапряжения, возникающие в кристаллитах, ориентированных в направлении (111), и составляющие 0.86×10^4 кН/м². Эти результаты свидетельствуют о том, что в пленках сульфида свинца, полученных в настоящей работе, максимальные внутренние микронапряжения S , в 3-6 раз меньше, чем установленные авторами публикации [130] в пленках PbS, химически осажденных на стеклянные подложки, а также примерно в 9 раз меньше, чем в нанокристаллах PbS [41].

Таблица 2.3 – Параметр кристаллической решетки (a), доля зерен с преимущественной ориентацией (111) и (220), т.е. текстурированность ($T_{(111)}$) и ($T_{(200)}$), среднее значение микродеформаций ($\langle \Delta d/d \rangle$), размер областей когерентного рассеяния (D), содержание фазы с ориентацией (111) и (220) (%), микронапряжения, возникающие за счет деформации кристаллической решетки (S) пленок PbS

Тип подложки	Стекло предметное	Фотостекло	ITO/стекло	Ситалл	Ge <i>n</i> -тип	Поликор
(111)						
a , нм	0.593559(2)	0.593463(4)	0.593634(8)	0.593379(2)	0.593489(7)	0.59369(1)
$T_{(111)}$, %	42.2(3)	71.9(18)	54.0(5)	50.4(4)	51.6(9)	39.4(8)
$\Delta d/d \times 10^{-4}$	10.4	7.5	7.7	9.7	19.0	9.1
D , нм	263	290	288	270	228	283
Содержание зерен, %	83.3(9)	16(3)	56(3)	84(4)	16(1)	50(1)
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	0.86	2.89	-0.72	4.65	2.34	-1.89
(220)						
a , нм	0.593022(7)	0.593390(2)	0.593486(3)	0.59320(1)	0.593451(3)	0.59325(1)
$T_{(220)}$, %	52.3(4)	59.5(2)	46.9(3)	59.1(20)	41.7(2)	53.2(9)
$\Delta d/d \times 10^{-4}$	7.6	8.6	11.4	36.0	5.5	8.7
D , нм	290	278	256	213	299	287
Содержание зерен, %	16.7(7)	84(3)	44(2)	16(3)	84(1)	50(1)
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	12.17	4.42	2.41	8.42	3.13	7.37

В кристаллитах с ориентацией (111), участвующих в формировании пленки PbS на подложках из ITO/стекло (-0.72×10^4 кН/м²) и поликора (-1.89×10^4 кН/м²), внутренние микронапряжения имеют отрицательные значения, следовательно, они испытывают

напряжения сжатия. Это обусловлено незначительным увеличением до 0.593634(8) и 0.59369(1) нм параметра решетки кристаллитов с ориентацией в направлении (111). На остальных подложках обнаружено уменьшение параметра решетки, поэтому внутренние микронапряжения имеют положительные значения, а кристаллиты подвержены напряжениям растяжения.

К третьей группе, также описываемой двухфазной моделью, следует отнести пленки PbS, осажденные на Si(100) и Ge *p*-тип, содержащие зерна с преимущественной ориентацией как (200), так и (220) (рис.2.11). Для рентгенограммы пленки PbS, полученной на поверхности Au/стекло, пригодна однофазная модель с ярко выраженной текстурой зерен (200) (рис.2.13).

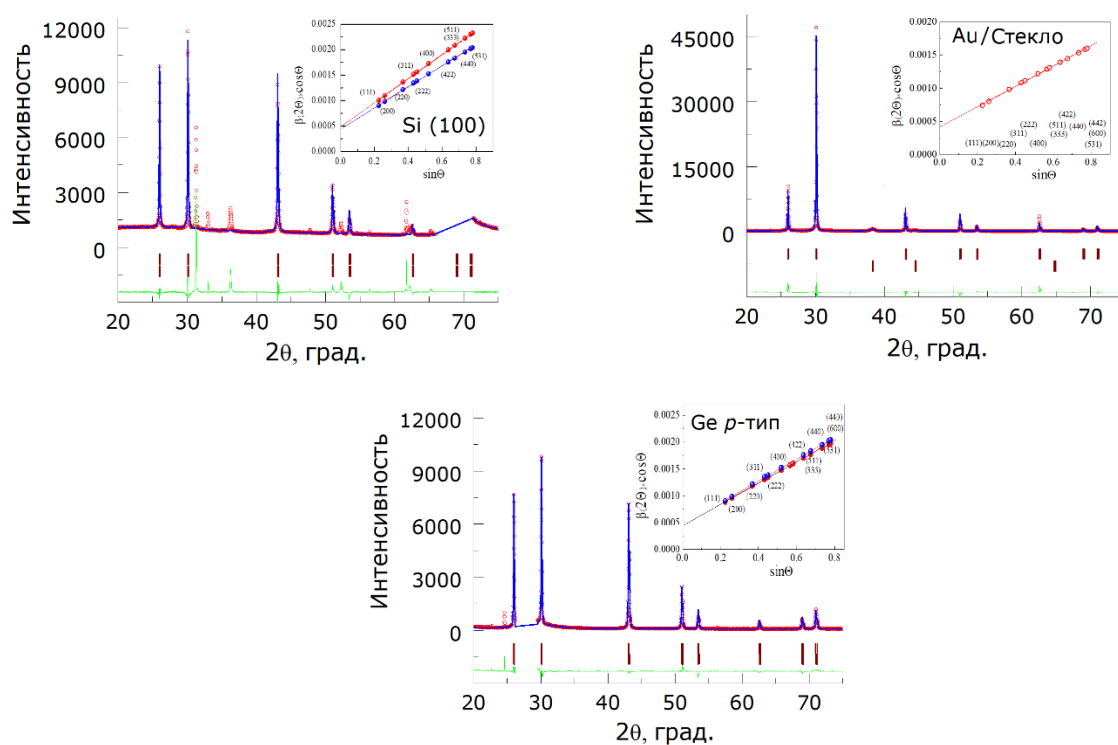


Рисунок 2.13 – Экспериментальные (красные кружки), расчетные (огibaющая синяя линия) рентгенограммы, разность между расчетом и экспериментом – зеленая линия, угловые положения рефлексов (штрихи). Нижние штрихи относятся к золоту Au. Во вставках показана зависимость Вильямсона-Холла $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$ для зерен с преимущественной ориентацией (200) (красная) и (220) (синяя)

Уточненные структурные параметры пленок PbS, осажденных на кремний Si(100), Ge *p*-тип и Au/стекло, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Параметр кристаллической решетки (a), доля зерен с преимущественной ориентацией (200) и (220), т.е. текстурированность $T_{(200)}$ и $T_{(220)}$, среднее значение микродеформаций ($\langle \Delta d/d \rangle$), размер областей когерентного рассеяния (D), содержание фазы с ориентацией (111) и (200) (%), микронапряжения, возникающие за счет деформация кристаллической решетки (S) пленок PbS

Тип подложки	Si(100)	Au/стекло	Ge p -тип
(200)			
a , нм	0.593473(2)	0.593488(4)	0.593601(7)
$T_{(200)}$, %	20.0(3)	50.1(1)	31.4(9)
$\Delta d/d \times 10^{-4}$	6.7	4.9	6.6
D , нм	286	337	303
Содержание зерен, %	80.0(9)	100	51(4)
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	2.67	2.36	-0.021
(220)			
a , нм	0.593136(4)	-	0.593277(6)
$T_{(220)}$, %	43.1(6)	-	53.0(8)
$\Delta d/d \times 10^{-4}$	7.5	-	7.3
D , нм	299	-	299
Содержание зерен, %	20.0(9)	-	49(4)
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	9.77	-	6.80

Как уже отмечалось, пленки, осажденные на Si(100) и Ge p -тип проводимости, образованы из кристаллитов двух ориентацией, причем параметр решетки кристаллитов с ориентацией (200) больше, чем для кристаллитов с ориентацией (220), и составляет 0.593473(2) и 0.593601(7) нм, соответственно, а на Au/стекло, занимает промежуточное положение (0.593488(4) нм). Внутренние микронапряжения S в кристаллитах, ориентированных в направлении (220), существенно больше, чем в кристаллитах с ориентацией (200), участвующих в кристаллизации пленок PbS на подложках Si(100) (9.77×10^4 кН/м²) и Ge p -тип (6.80×10^4 кН/м²).

Анализ таблиц 2.2-2.4 показывает, что формирование плёнок, осаждённых на подложки из кварца, сапфира, SiO₂/Si, Si(111), происходит исключительно из кристаллитов, ориентированных в направлении (111) относительно подложки, при этом параметр кристаллической решётки варьируется от 0.593171(3) до 0.593494(5) нм. В то же время

пленка PbS на поверхности Au преимущественно сформирована из кристаллитов с ориентацией (200) и параметром решетки 0.593488(4) нм.

Пленки PbS, осажденные на подложки из предметного стекла, фотостекла, ИТО/стекло, ситалла, Ge *n*-тип и поликора, состоят из зерен как с преимущественной ориентацией (111), так и с (220), параметр решетки которых находится в диапазонах 0.593379(2) – 0.59369(1) нм и 0.593022(7) – 0.593486(3) нм соответственно. На полупроводниковых подложках (Si(100), Ge *p* – тип) кристаллиты в составе пленок сульфида свинца ориентированы в направлении (200) и (220) с параметрами решетки пленки PbS в интервалах 0.593473(2) – 0.593601(1) нм и 0.593136(4) – 0.593277(3) нм соответственно.

Рис. 2.14а демонстрирует сравнительный анализ параметров кристаллической решетки пленок PbS, химически осажденных на исследуемых подложках. Верхней и нижней штриховыми линиями (зеленые) показаны максимальный и минимальный параметры кристаллических решеток пленок PbS на поликоре (0.59369 нм) и предметном стекле (0.593022(7) нм) для кристаллитов с ориентацией (111) и (220) соответственно. В интервале между верхней и нижней штриховыми линиями расположены параметры кристаллической решетки пленок сульфида свинца, осажденных на остальные 10 подложек с различной ориентацией кристаллитов. Наиболее близкими параметрами к монокристаллическому PbS (0.5936 нм), обозначенному на рисунке черной штриховой линией, соответствуют пленки сульфида свинца на ИТО/стекло, содержащие кристаллиты с преимущественной ориентацией (111), а также кристаллиты с преимущественной ориентацией (200) на Ge *p*-тип.

На рис. 2.14б приведена зависимость параметра кристаллической решетки пленок PbS, осажденных на подложки различного типа от количества вакансий в подрешетке серы. Теоретические расчеты параметров кристаллической решетки, исходя из реального состава пленок (см. табл. 2.1), дают значительно меньшие значения (красные кружки) по сравнению с экспериментальными значениями (синие кружки). Казалось бы, меньшие значения параметра кристаллической решетки a_{PbS} связаны с наличием вакансий в подрешетке серы, поскольку соотношение между основными элементами согласно EDX анализа составляет Pb:S = 1.06-1.11, т.е. в пленке присутствует недостаток серы (табл. 2.1). При вхождении в решетку ионов кислорода O^{2-} ($r = 0.140$ нм) в количестве 2.2-3.4 ат.% на место вакансий ионов серы S^{2-} ($r = 0.184$ нм) приводит к увеличению параметра кристаллической решетки сульфида свинца (зеленые кружки), но даже в этом случае экспериментальный параметр кристаллической решетки пленок PbS на исследуемых подложках не соответствует расчетным значениям.

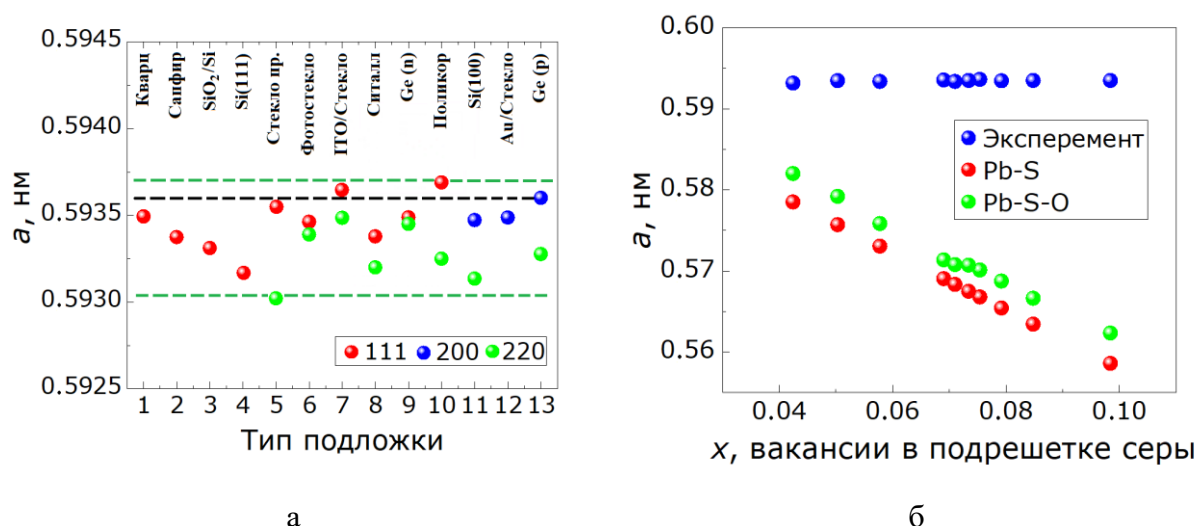


Рисунок 2.14 – Зависимость параметра кристаллической решетки пленки PbS от типа подложки (а) и количества вакансий в подрешетке серы (б)

Для объяснения полученных результатов можно высказать следующие предположения несоответствия экспериментального и расчетных значений параметров кристаллической решетки пленок сульфида свинца: либо происходит внедрение кислорода в междоузлия, либо возникают внутренние микронапряжения S из-за различий параметров кристаллической решетки пленки и монокристаллического PbS, рассчитанные по формуле 1.6 и приведенные в таблицах 2.2-2.4.

Как уже отмечалось, наблюдается значительное различие в текстурированности $T_{(hkl)}$ пленок PbS, химически осажденных на различные подложки. На рис. 2.15а наглядно представлено содержание в % кристаллитов с преимущественной ориентацией (111), (200) и (220). Для случая ориентации кристаллитов, формирующих пленку PbS в одном направлении (111) текстурированность $T_{(111)}$ растёт от 11.9 (кварц) до 43.1% (Si(111) или составляет 50.1 % для кристаллитов, имеющих преимущественную ориентацию (200) (Au/стекло), остальные зерна хаотически расположены.

Зависимость параметра кристаллической решетки PbS от текстурированности зерен, приведенная на рис.2.15б, не выявила отчетливую корреляцию между ними. Можно лишь отметить, что пленки, в состав которых входят кристаллиты с ориентацией (220), имеют минимальные значения параметра кристаллической решетки, а большие значения a характерны кристаллитам, ориентированным (111).

В процессе химического осаждения пленки PbS в ней образуются дефекты кристаллического строения с нарушением кристаллической решетки, находящейся в напряженном состоянии. К ним можно отнести точечные (вакансии атомов серы, внедрение кислорода), плоскостные (границы зерен поликристаллической пленки), а также их

комплексы, которые приводят к искажению профиля рентгенограмм и сдвигу углового положения рефлексов. Именно комплекс таких дефектов приводит к деформации кристаллической решетки и различию ее параметров в зависимости от типа подложки (рис.2.15), а также и к возникновению в решетке микронапряжений 2 рода ($\Delta d/d$).

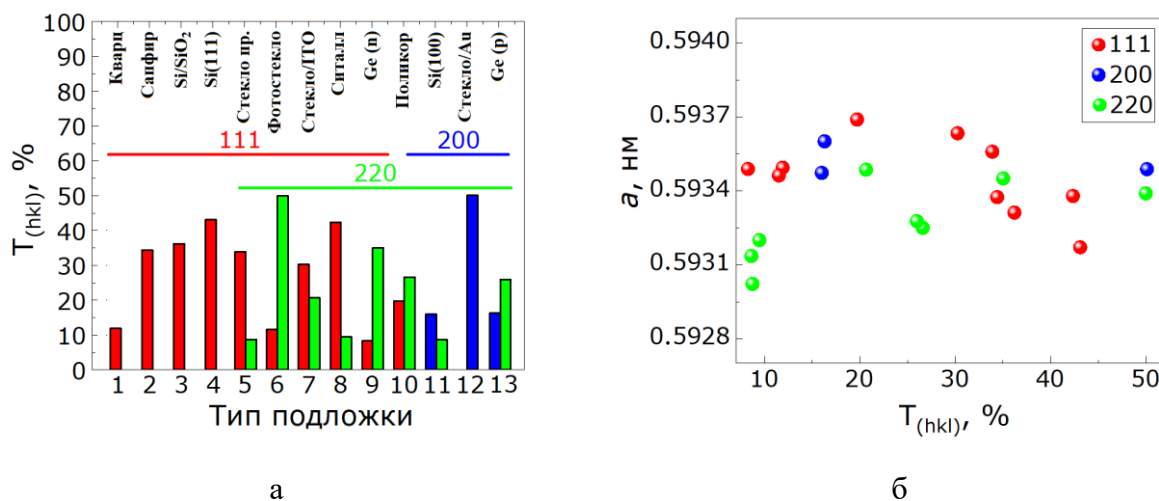


Рисунок 2.15 – Зависимость текстурированности с ориентацией зерен (111), (200) и (220) в составе пленок PbS, химически осажденных на различных подложках (а) и зависимость параметра кристаллической решетки PbS от текстурированности зерен (б)

Определенная корреляция микронапряжений $\Delta d/d$ в пленках PbS проявляется в зависимости от типа ориентации зерен (рис. 2.16 б). В частности, микронапряжения, возникающие в кристаллитах с ориентацией (111) относительно подложки, незначительно растут, а с ориентацией (200) уменьшаются, а с (220) примерно одинаковы независимо от типа подложки.

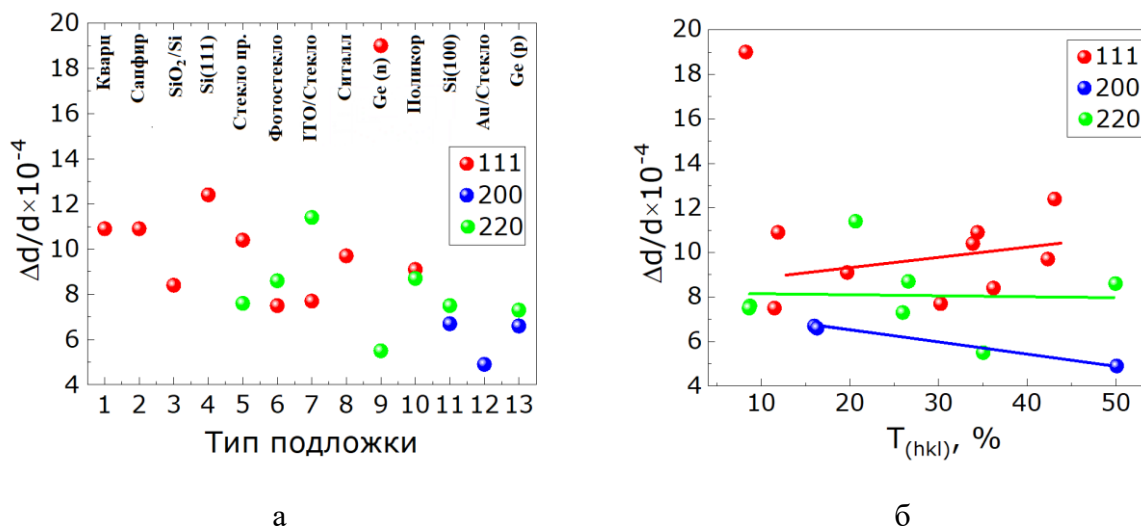


Рисунок 2.16 – Зависимость микронапряжений $\Delta d/d$ в пленках PbS, осажденных на подложки разного типа (а) и микронапряжений $\Delta d/d$ от величины индекса текстуры $T_{(hkl)}$ (б)

Проведенные исследования показали, что на всех подложках были получены слои фазы PbS, представляющие набор разноориентированных зерен относительно плоскости подложек. В зависимости от типа подложки в них преобладают зерна с преимущественной ориентацией зерен типа (111), либо одновременно (111) и (220), либо (200) и (220). На подложке стекла, покрытым золотом, почти 50% зерен ориентировано в направлении (200) и 50% - хаотичны. Параметр решетки определяется комплексом дефектов, уменьшаясь из-за вакансий в подрешетке серы, которое компенсируется внедрением атомов в междоузлия и возникновением напряжений 1 рода, скорее всего обусловленных взаимодействием на границе “пленка - подложка”. Наблюдается определенная корреляция микронапряжений от типа и величины индекса текстуры.

2.5 Оптические исследования пленок PbS

Одними из параметров, которые определяют свойства полупроводниковых материалов, в том числе сульфида свинца, является ширина запрещенной зоны. На этот параметр могут влиять не только изменение химического состава пленки путем легирования, но и изменение размеров кристаллитов, которые формируют исследуемый материал. В частности, известно, что для PbS характерно значительное увеличение ширины запрещенной зоны («синий сдвиг» края поглощения) при уменьшении размера зерен [131]. Выше из сравнения размеров ОКР и шероховатостей полученных пленок было отмечено, что материал подложки влияет на размер кристаллитов, из которых сформирована пленка. Поэтому для установления эволюции ширины запрещенной зоны пленок PbS в зависимости

от природы подложки были проведены измерения спектров пропускания пленок с использованием призмного спектрометра.

На рис. 2.17 представлены спектры поглощения $\alpha(E)$ исследуемых пленок PbS на подложках из кварца (1), фотостекла (2), предметного стекла (3) и сапфира (4). Наблюдаемый в спектрах рост коэффициента поглощения в области ~ 0.38 эВ с увеличением энергии фотона связан с началом фундаментального поглощения, т.е. началом межзонных переходов (ширина запрещенной зоны монокристаллического сульфида свинца PbS составляет ~ 0.4 эВ [43]). Отметим, что в спектрах $\alpha(E)$ пленок, осажденных на фотостекло и предметное стекло, видна слабая полоса поглощения с максимумом при $E \approx 0.35$ эВ, интенсивность которой зависит от вида подложки. В спектре поглощения пленки на подложке из сапфира эта полоса сдвинута в область больших энергий, а в пленке на подложке из кварца она имеет наибольшую интенсивность и сливается с началом края поглощения. Как было показано элементарным анализом (табл. 2.1), исследованные в настоящей работе пленки характеризуются дефицитом по сере (имеются вакансии серы) и существованием примеси кислорода. Оба этих вида дефектов могут давать примесные полосы вблизи края поглощения сульфида свинца [132], которые расположены в области 0.3-0.4 эВ в зависимости от типа дефекта, а их разное соотношение меняет интенсивность примесных полос.

Известно, что сульфид свинца является полупроводником с прямыми межзонными переходами [43]. В этом случае удобно использовать графический метод определения ширины запрещенной зоны E_g . Для оценки ширины запрещенной зоны спектры коэффициента поглощения были построены в координатах $(\alpha E)^2 - E$, и экстраполяцией линейной части полученной кривой на ось абсцисс была оценена величина ширины запрещенной зоны E_g (рис. 2.17б). Полученные таким образом значения E_g составляют 0.40 ± 0.01 эВ (плавленый кварц), 0.45 ± 0.01 эВ (фотостекло) и 0.48 ± 0.01 эВ (предметное стекло, сапфир). Отметим, что величина ширины запрещенной зоны пленки на подложке из кварца близка к значению монокристаллического PbS. Вероятно, это связано с формированием в этой пленке крупных кристаллитов размером ~ 1 мкм (рис. 2.4а). Небольшое увеличение ширины запрещенной зоны в пленках на остальных подложках связано с тем, что они сформированы из субмикронных зерен, а также в этих пленках наблюдается небольшое содержание нанокристаллитов, которое увеличивается в пленках на предметном стекле и на сапфире до 3-4 %.

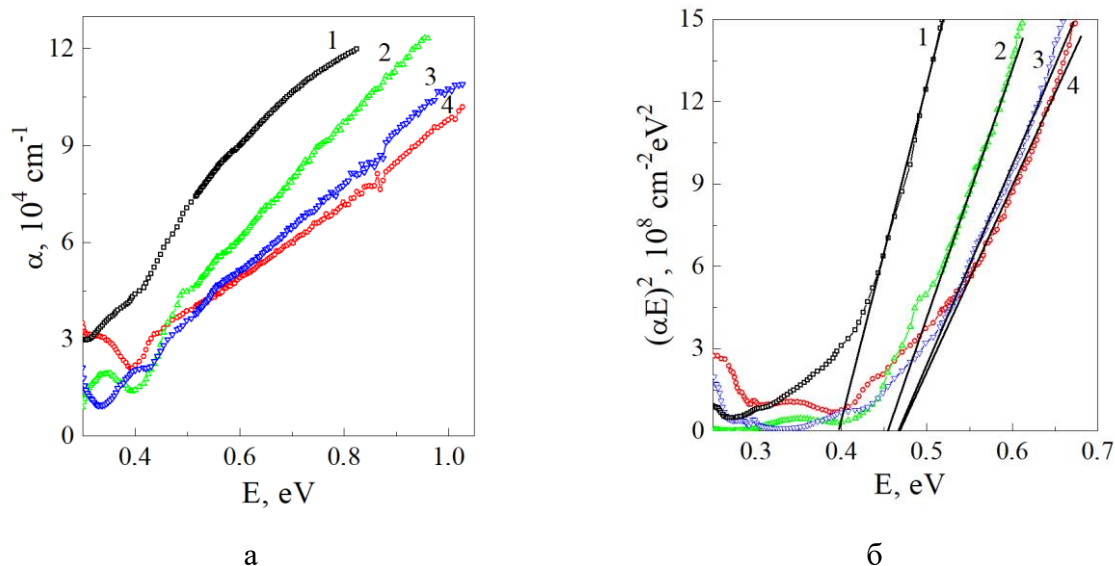


Рисунок 2.17 – Спектры поглощения пленок PbS (а), осажденных на подложку из кварца (1), фотостекла (2), предметного стекла (3) и сапфира (4), спектры поглощения, построенные в координатах $(\alpha E)^2 - E$ (б)

Отметим, что, несмотря на формирование текстурированных пленок PbS из кристаллитов разного характера на исследуемых подложках, а также их различающуюся шероховатость, которая была установлена с помощью АСМ, и разные значения внутренних микронапряжений, оцененных ранее, вид спектров поглощения в целом и ширина запрещенной зоны меняются слабо. Это указывает на то, что эти напряжения являются незначительными для существенной перестройки зонной структуры.

2.6 Механические напряжения на границе «пленка-подложка»

С развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров оптоэлектронных устройств актуальной помимо функциональных характеристик пленок PbS (фотопроводимость, фоточувствительность) возникает проблема их механических и физических характеристик, обеспечивающих стабильность нанесенных слоев PbS на различные подложки. В случае, если для выполнения основных функций тонкопленочным структурам не требуется высокой прочности, механические напряжения, возникающие в процессе их формирования, становятся одним из ключевых факторов, влияющих на рабочие характеристики оптоэлектронных устройств [133]. По мнению L.V. Freund и др. [134], механические напряжения, возникающие в тонких пленках, условно делят на две группы. К первой относятся так называемые внутренние напряжения S (напряжения роста), которые нами рассчитаны при исследовании кристаллической структуры пленок PbS, обусловленные неравновесностью процесса химического осаждения, а также влиянием

химической природы подложек на их зарождение и рост. Однако, как отмечает большинство исследователей [69, 70, 133, 135], крайне необходимы количественные данные о величине механических напряжений на межфазной границе ”пленка – подложка“ (внешних напряжений), обусловленных различием температурных коэффициентов линейного расширения и рассогласованием параметров кристаллической решетки пленки и подложки, а также существенным отличием в их толщине. Эти напряжения относятся ко второй группе.

Известно [136, 137], что превышение величины некоторого критического уровня механических напряжений приводит к значительным деформациям, неизбежно приводящим к растрескиванию или отслоению пленки от подложки, возникновению различного рода дефектов, что существенно ухудшает функциональные свойства изготавливаемых тонкопленочных структур. В связи с этим, в настоящей работе для количественной оценки упругих напряжений $\sigma_{\Delta\alpha}$, возникающих на межфазной границе ”пленка - подложка”, был проведен расчет в приближении к двухслойной структуре по предложенной в работе [135] формуле:

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6 \cdot E_{\text{PbS}} \cdot (\alpha_{\text{подл.}} - \alpha_{\text{PbS}}) \cdot h_{\text{PbS}} \cdot \Delta T}{(1 - \nu_{\text{PbS}}) \cdot (3h_{\text{подл.}} - 4h_{\text{PbS}})}, \quad (2.16)$$

где E_{PbS} – модуль Юнга для сульфида свинца ($E_{\text{PbS}} = 70.2$ ГПа) [42]; $\alpha_{\text{подл.}}$, α_{PbS} – температурный коэффициент линейного расширения подложки и пленки ($\alpha_{\text{PbS}} = 19 \cdot 10^6$ К⁻¹) [42]; ΔT – разность температур осаждения (353К) и справочной (298К); ν_{PbS} – коэффициент Пуассона пленки ($\nu_{\text{PbS}} = 0.28$) [42]; $h_{\text{подл.}}$, h_{PbS} – толщина подложки и пленки соответственно.

Сведения о температурном коэффициенте линейного расширения используемых подложек α [42], толщине подложки ($h_{\text{подл.}}$) и пленки на соответствующей подложке (h_{PbS}) приведены в табл. 2.5. Как отмечается многими исследователями, определяющую роль в возникновении механических напряжений в подобных системах играют различия в температурных коэффициентах линейного расширения между пленкой и подложкой. Заметим, что значения температурных коэффициентов линейного расширения используемых подложек уменьшаются от $8.3 \cdot 10^6$ для предметного стекла до $0.56 \cdot 10^6$ К⁻¹ для кварца. С учетом этих значений механические напряжения (табл. 2.5), возникающие на интерфейсе ”пленка–подложка“, в этом же направлении возрастают от -53.9 до -318.6 кН/м². Полученные значения механических напряжений отрицательны, т.е. пленки подвергаются механическим напряжениям сжатия, в результате которых возможно растрескивание слоя или ухудшение адгезии пленки к подложке, особенно на интерфейсе пленка ”PbS – плавный кварц“. Как видно из табл. 2.5, минимальные механические напряжения

характерны для межфазной границы пленка “PbS – предметное стекло” с значением -53.9 кН/м^2 . Полученные результаты связаны с тем, что рассчитанная величина механических напряжений сжатия помимо температурного коэффициента линейного расширения определяется еще и соотношением толщины пленки и подложки.

Таблица 2.5 – Температурный коэффициент линейного расширения α подложек [42], толщина подложки ($h_{\text{подл.}}$) и пленки (h_{PbS}), механические напряжения на межфазной границе “пленка PbS – подложка” ($\sigma_{\Delta\alpha}$)

Материал подложки	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	$h_{\text{подл.}} \cdot 10^6, \text{ нм}$	$h_{\text{PbS}}, \text{ нм}$	$\sigma_{\Delta\alpha}, \text{ кН/м}^2$
Предметное стекло	8.3	1.0	470	-53.9
Ge <i>n</i> -тип	5.6	1	530	-76.2
Ситалл	5	0.51	600	-176.9
Фотостекло	8.1	0.29	450	-181.4
Сапфир	6.66	0.3	480	-212.4
Si(100)	2.62	0.4	580	-255.2
Si(111)	2.62	0.4	610	-268.5
Кварц	0.56	0.31	485	-318.6

Отметим, что используемая в работе формула для расчета механических напряжений применима для двухслойных структур. Для трехслойных структур, состоящих из SiO₂/Si, стеклянной подложки толщиной 1 мм, слоя ИТО (100 нм) либо слоя Au (~70 нм) и пленки PbS толщиной 550, 560 и 590 нм соответственно, результаты расчета упругих механических напряжений будут не вполне корректны.

Как уже отмечалось, разделение напряжений на внутренние и внешние является достаточно условным, так как один и тот же фактор может способствовать развитию напряжений как в процессе зарождения и роста пленок, так и на межфазной границе “пленка – подложка”. Оба типа напряжений обусловлены рядом влияющих факторов: различиями в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, несоответствием параметров их кристаллических решеток, а также присутствующими в пленке кристаллографическими дефектами.

Выводы по главе 2

1. На основе анализа ионных равновесий в системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃C₆H₅O₇ – NH₄OH – N₂H₄CS» с учетом кристаллизационного и температурного факторов определены

концентрационные области образования основной PbS и примесной Pb(OH)₂ фаз, а также выбраны состав раствора и условия осаждения пленок сульфида свинца.

2. Химическим осаждением на подложках различной химической природы получены поликристаллические пленки PbS толщиной 450–610 нм, свидетельствующие об определяющем влиянии материала подложки на их морфологию, состав, структуру и оптические свойства, а также характер и величину, возникающих в них механических напряжений.

3. Сканирующей электронной микроскопией выявлены особенности морфологии, гранулометрического и элементного состава химически осажденных пленок PbS, синтезированных на подложках различного типа. Полученные данные свидетельствуют о том, что кристаллическая или поликристаллическая структура материала подложки, а также наличие развитой поверхности подложки, формируемой в процессе травления, способствуют образованию однородного тонкопленочного слоя PbS.

4. Результаты АСМ исследования поверхности подложек после травления во фтористоводородной кислоте или гидроксиде натрия и нанесения на них пленки PbS демонстрируют, во-первых, масштабную зависимость микрорельефа как поверхности подложек, так и пленок; во-вторых, рельеф пленочного покрытия не наследует рельефа подложки. Исследование шероховатости тонкопленочного PbS способствует выбору области для дальнейшего применения. Пленку PbS с максимальной шероховатостью поверхности, синтезированную на плавленом кварце, можно рекомендовать для использования в качестве сенсорного элемента в системах мониторинга токсичных соединений в газовых и жидких средах. В то же время, пленки PbS с минимальной шероховатостью поверхности, формирующиеся на поверхности кремния (111) и ситалла СТ-50-1, могут служить в качестве слоев гетероперехода в солнечных элементах и при изготовлении фотоэлектрических устройств, что имеет решающее значение для обеспечения надежности и длительного срока службы электронных устройств.

5. Рентгеновской дифракцией установлено, что вне зависимости от использованной подложки пленки PbS обладают кубической структурой $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Установлено, что формирование и рост пленок PbS на различных подложках демонстрируют уникальные особенности. В частности, на таких подложках как кварц, сапфир, Si(111) и Au/стекло, наблюдается образование кристаллитов преимущественно с одной ориентацией, например, (111) или (200) относительно поверхности подложки. В то же время, для других типов подложек характерно присутствие зерен с преимущественной ориентацией как (111) и (220), так и (200) и (220). Поэтому для расчета основных параметров кристаллической решетки использована либо однофазная, либо двухфазная модель, учитывающая

текстурированность пленок PbS на подложках различной природы. Рассчитанные средние внутренние микронапряжения в объеме пленок PbS в 3–9 раз меньше, чем в химически осажденных пленках и нанокристаллах сульфида свинца, установленных зарубежными исследователями.

6. Оптическими исследованиями показано, что ширина запрещенной зоны пленки на плавленом кварце близка к значениям для монокристаллического сульфида свинца, что связано с существованием в пленке крупных кристаллитов. При уменьшении размеров зерна происходит увеличение E_g . При этом материал подложки, на который проводилось осаждение PbS, слабо влияет на E_g .

7. Установлено, что на межфазной границе “пленка – подложка” возникают механические напряжения сжатия, которые растут в ряду предметное стекло (-53.9 кН/м^2) → ситалл (-176.9 кН/м^2) → Si(111) (-268.5 кН/м^2) → кварц (-318.6 кН/м^2), обусловленные различиями в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а также соотношением их толщины. Результаты исследований механических напряжений могут быть использованы при выборе материала подложки для устройств опто- и наноэлектроники, сенсорики и гелиоэнергетики.

Глава 3. МОРФОЛОГИЯ, СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ

Современная оптоэлектроника и солнечные энергетические системы требуют разработки высокоэффективных недорогих функциональных материалов. Полупроводники IV-VI являются перспективными и широко изученными фотовольтаическими материалами. Одним из наиболее востребованных полупроводников, обладающий шириной запрещенной зоны 0.41 эВ при 300 К, является тонкопленочный сульфид свинца PbS. Благодаря высокому коэффициенту поглощения в видимой и ближней ИК-области спектра ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), относительно большому борновскому радиусу экситона (18 нм), длительному времени его жизни (200–800 нс), а также высокой квантовой эффективности (80%) сульфид свинца длительное время является потенциальным кандидатом для применения в перспективных фотоприемных устройствах, обеспечивающих предельные пороговые характеристики при комнатной температуре [138-141], в качестве относительно дешевых термоэлектрических материалов [142,143], сенсоров для определения токсичных соединений в воздушной и водной средах [144-147], солнечных элементов с высоким коэффициентом полезного действия [148,149] и микробиологических меток в области окон прозрачности биологических тканей (0.9-1.2 мкм) [150].

При разработке эффективной технологии создания упомянутых приложений важную роль играет полупроводниковый слой PbS, который должен удовлетворять определенным критериям: иметь необходимые фото- или газочувствительные свойства, тип проводимости, концентрацию носителей заряда и продолжительность их жизни.

Пленки сульфида свинца, полученные физическими методами, без специальной сенсibilизации не обладают фоточувствительностью к ИК-излучению, поэтому основной технологической операцией при формировании фотоприемников и источников ИК-излучения, работающих в области 0.7-3.0 мкм является высокотемпературный отжиг (500 – 600 °С) в кислородосодержащей атмосфере либо ионная имплантация кислорода в сочетании с отжигом в вакууме при 250 – 300 °С, т.е. операция термического окисления тонкопленочных слоев PbS. В результате отжига на поверхности кристаллитов, формирующих пленку PbS, образуются химические соединения типа PbO, PbO₂, Pb₃O₄, PbSO₄ и PbO-PbSO₄ [151-155]. Отжиг слоев сопровождается инверсией типа проводимости от электронного к дырочному ($n \rightarrow p$) в приповерхностных слоях кристаллитов и возникновением фоточувствительности. За счет ионной имплантации и отжига

концентрация дырок в пленках PbS достигает $(4.0 \pm 0.6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а их подвижность на имплантированной грани массивного образца равна $(405 \pm 20) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [132,156].

Аналогичные оксидные фазы обнаружены и в химически осажденных пленках сульфида свинца, полученных в присутствии окислителей, в частности, пероксида водорода H_2O_2 [157], сульфита натрия Na_2SO_3 [158] или смеси пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 [159]), гидроксилamina солянокислого $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ [160], а также образования что приводит к инверсии типа проводимости с “*n*” на “*p*” в приповерхностных слоях.

В работе [161] высказано предположение, что повышение вольт-ваттной чувствительности пленок PbS в ~ 1.7 раза связано с увеличением длительности индукционного периода при введении хлорида кальция CaCl_2 в состав щелочной реакционной смеси, выступающей в качестве ингибитора химического осаждения. Как отмечают авторы, за счет поглощения реакционной смесью CO_2 из воздуха происходит образование и включение в пленку кислородсодержащих соединений (карбонатов свинца PbCO_3 ПР= $7.5 \cdot 10^{-14}$ [34], $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ПР= $3.5 \cdot 10^{-46}$ и $\text{Pb}_{10}(\text{CO})_6(\text{OH})_8$ ПР = 10^{-120} [162] создающих акцепторные уровни в результате увеличения длительности индукционного периода. Сравнение приведенных произведений растворимости с растворимостью гидроксида свинца ($\text{Pb}(\text{OH})_2$ ПР= $8.7 \cdot 10^{-14}$ [34]) подтверждает вероятность образования карбонатных соединений свинца.

Таким образом, по мнению авторов публикаций [151-160], наличие оксидных фаз в поликристаллических пленках PbS является необходимым условием для реализации максимально возможной фоточувствительности.

Существенно меньше исследований по использованию в качестве сенсibiliзирующих добавок галогенов и галогенид-содержащих соединений при химическом осаждении пленок халькогенидов свинца. Галогены (I, Br, Cl), имеющие во внешнем электронном слое семь электронов, обладают глубоким донорным действием, и надо полагать теоретически, что легирование ими халькогенидов свинца позволит получить образцы с концентрациями электронов порядка 10^{20} см^{-3} [163]. Однако в связи с установленной особенностью изменения типа проводимости халькогенидов свинца с *n* на *p* (на примере PbSe и PbTe) при легировании их галогенами была предложена гипотеза о механизме самокомпенсации электронов [4], суть которой заключается в образовании внутренних дефектов решетки (вакансий, междоузельных атомов, вакансионно-примесных комплексов), сопровождающемся энергетической выгодой. Так, например, введение в PbTe донорной примеси галогена индуцирует образование акцепторных вакансий свинца, приводящих к увеличению концентрации электронов, но только до определенного предела,

после которого акцепторные вакансии начинают подавлять увеличение концентрации электронов [164].

Предложенная гипотеза об эффективности механизма самокомпенсации прошла апробацию при получении фоточувствительных пленок PbSe, легированных йодом (NH₄I, KI) в процессе химического осаждения с последующим отжигом в воздушной среде [165-167]. В основном же пленки PbSe, полученные как химическим осаждением из водных растворов [168, 169], так и термическим напылением [170-173], подвергают отжигу в богатой атмосфере кислорода с йодом. То есть для самокомпенсации акцепторной примеси в пленках PbSe и PbTe независимо от метода их получения избежать операцию термического отжига не представляется возможным. Второй экспериментальной проверкой, как отмечает Немов с соавторами, служит глубокая самокомпенсация электронов в селениде свинца, легированном донорной примесью хлора, сопровождающаяся изменением типа проводимости с концентрацией дырок в максимально компенсированных образцах, достигающей $(2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [174]. Причем исследователи отмечают, что механизм компенсации носителей заряда носит сложный характер, и для объяснения глубокой самокомпенсации необходимо учитывать не только одиночные вакансии, но и комплексообразование “ион примеси – вакансия свинца”.

Что касается PbS, системных исследований явления самокомпенсации за счет электрически активных примесей, в частности галогенов, точечными дефектами (вакансиями и их комплексами, межузельными атомами) не проводилось. В то же время фактически без научного обоснования в [175] предложена оптимизация свойств солнечных элементов на основе коллоидных квантовых точек PbS за счет их легирования йодом. Авторы этой работы полагают, что происходит замещение ионов серы S²⁻ йодид-ионами I, что уменьшает плотность состояний глубоких “ловушек” в квантовых точках и в совокупности приводит к получению солнечных элементов с эффективностью более 10%. В свою очередь, у авторов публикации [176] вызвало удивление увеличение, а не уменьшение плотности “ловушек” электронов после химической обработка молекулярным йодом или йодидом тетрабутиламмония N(C₄H₉)₄I нанокристаллов PbS, перспективных для создания солнечных элементов.

Требуют теоретического обоснования экспериментально установленные экстремальные зависимости фотопроводимости химически осажденных пленок PbS от концентрации бромида калия в реакционной смеси [177], а также чувствительности PbS к оптическому излучению в диапазоне 0.4 – 3.2 мкм от концентрации галогенидов аммония в реакторе [178]. Стоит отметить, что свежесаждаемые пленки сульфида свинца, легированные галогенами в процессе химического осаждения, имеют достаточно высокую

фоточувствительность к ИК-излучению без проведения дополнительных операций термосенсибилизации. Причем по своему фотосенсибилизирующему действию вводимые в реакционную смесь галогенид-ионы располагаются в ряд $I^- > Cl^- > Br^-$. По аналогии с PbSe и PbTe объяснение этому процессу в [179] по отношению к пленкам сульфида свинца дано без веских оснований со ссылкой на явление самокомпенсации за счет введения электрически активных примесей в кристаллическую решетку PbS.

В связи с этим, в настоящей главе представлено комплексное исследование влияния легирующего действия йодида аммония на состав, топологию, кристаллическую структуру, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства, гальваномагнитные характеристики химически осажденных пленок сульфида свинца, а также анализ механизмов электронного транспорта и явления самокомпенсации в них.

3.1 Влияние йодида аммония на кинетику расходования соли свинца и динамику роста пленки PbS

Во второй главе на основе анализа ионных равновесий в системе « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - NH_4OH - N_2H_4CS$ » с учетом кристаллизационного и температурного факторов определены концентрационные области образования твердых фаз основной (PbS) и примесной ($Pb(OH)_2$), а также на основе предварительных экспериментов определен оптимальный состав реакционной смеси и условия осаждения пленок сульфида свинца.

Исследование влияния йодида аммония NH_4I [56], выступающего в качестве легирующей и комплексообразующей добавки, на область образования основной и примесной фаз проведен с учетом констант нестойкости комплексных форм свинца с йодид-ионами, в частности, PbI^+ ($pK_1 = 1.26$), PbI_2 ($pK_2 = 2.8$), PbI_3^- ($pK_3 = 3.42$), PbI_4^{2-} ($pK_4 = 3.92$) [34]. В результате, как видно из рис. 3.1а, полученные зависимости в координатах $pC_n = f(pH, [NH_4I])$ свидетельствуют о том, что концентрация йодида аммония не оказывает влияния на области образования обеих твердых фаз PbS, $Pb(OH)_2$, т.е. слабые йодидные комплексы свинца практически не участвуют в регулировании количества свободных (активных) ионов Pb^{2+} .

Наряду с термодинамической оценкой влияния pH и концентрации NH_4I на процесс химического осаждения PbS, $Pb(OH)_2$, должного внимания заслуживает и кинетический аспект в его изучении, что позволит получить представление о его протекании во времени, т.е. установить влияние легирующего компонента реакционной смеси на скорость процесса. Кинетические исследования превращения ацетата свинца в сульфид были проведены в реакционной смеси оптимального состава (0.04 моль/л $Pb(CH_3COO)_2$, 0.3 моль/л $Na_3C_6H_5O_7$, 4.0 моль/л NH_4OH , 0.58 моль/л N_2H_4CS), содержащей от 0 до

0.3 моль/л NH_4I [56]. Анализ кинетических кривых, приведенных на рис.3.1 б, показывает, что осаждение твердой фазы сульфида свинца в отсутствие легирующей добавки характеризуется достаточно высокой скоростью (кривая 1). Так, через 10 мин от начала процесса концентрация ацетата свинца снижается с 0.04 до 0.012 моль/л, а равновесие в системе устанавливается к 60-ой минуте.

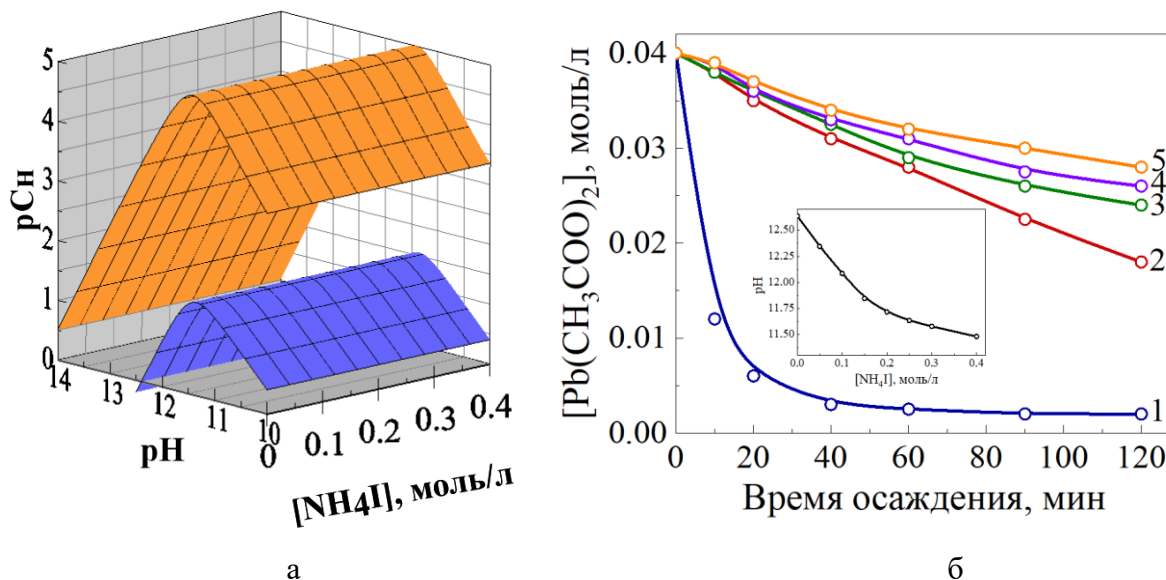


Рисунок 3.1 – Концентрационные области образования труднорастворимых фаз PbS (оранжевая плоскость) и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (синяя плоскость) в системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{I} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » (а) и кинетические кривые превращения ацетата свинца в сульфид в присутствии NH_4I , моль/л: 0 (1), 0.1 (2), 0.15 (3) 0.2 (4), 0.3 (5) (б). На вставке показано изменение рН реакционной смеси от концентрации NH_4I

Характер кинетических кривых в присутствии йодида аммония кардинально изменяется. Добавка фактически играет роль ингибитора процесса: уже при концентрации NH_4I в реакционной смеси от 0.1 моль/л (кривая 2) резко снижается скорость превращения исходной соли свинца в сульфид. При повышении концентрации йодида аммония до 0.3 моль/л к 120-ой минуте израсходовалась примерно четвертая часть соли свинца (кривая 5). Кинетические кривые (2 и 3), полученные при введении реакционную смесь соответственно 0.15 и 0.2 моль/л NH_4I , занимают промежуточное значение между кинетическими кривыми 1 и 2. При повышении концентрации легирующего компонента в реакторе выше 0.3 моль/л процесс существенно замедляется, а при 0.5 моль/л и более твердая фаза $\text{PbS}(\text{I})$ вообще не образуется. Это связано с тем, что происходит снижение ионного произведения $\text{ПИ} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$ не только из-за уменьшения концентрации свободных ионов Pb^{2+} в связи с образованием комплексных и малорастворимых соединений

свинца (в частности, PbI_2 , $PbOHI$) [95], но также и за счет одновременного уменьшения концентрации ионов S^{2-} . Последнее вызвано замедлением скорости гидролитического разложения тиомочевины в связи с понижением pH реакционной смеси с 12.61 до 11.48 из-за буферного действия NH_4I (вставка рис. 3.1б).

Полученные кинетические кривые (рис. 3.1) удовлетворительно описываются уравнением первого порядка, на основе которого были рассчитаны значения эффективных констант скорости образования $PbS(I)$ с использованием следующего выражения:

$$k = \frac{2.3}{\tau} \lg \frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_{\tau}}, \quad (3.1)$$

где C_{∞} – убыль концентрации соли металла к моменту наступления равновесия, C_{τ} – убыль концентрации соли металла ко времени τ .

Значения рассчитанных эффективных констант скорости реакции образования твердой фазы $PbS(I)$ при различном содержании в реакционной смеси NH_4I приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения эффективных констант скорости образования твердой фазы $PbS(I)$ при 353 К

$[NH_4I]$, моль/л	0	0.1	0.15	0.2	0.3
k , c^{-1}	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-5}$

Как видно из табл. 3.1, при увеличении в реакционной смеси содержания NH_4I эффективная константа скорости образования $PbS(I)$ уменьшается с $1.8 \cdot 10^{-3} c^{-1}$ (в отсутствии добавки) до $9.2 \cdot 10^{-5} c^{-1}$ при 0.3 моль/л NH_4I в растворе, т.е. примерно в 20 раз. Стоит отметить, что образование твердой фазы PbS при химическом осаждении происходит одновременно как в объеме реакционной смеси с накоплением осадка, так и на подложке в виде пленки. Поэтому наглядно демонстрируемое ингибирующее действие йодида аммония на скорость процесса, несомненно, может отразиться на толщине осаждаемой пленки $PbS(I)$.

Об этом свидетельствует рис. 3.2, демонстрирующий изменение толщины образующейся пленки $PbS(I)$ на подложках из ситалла и предметного стекла в зависимости от концентрации йодида аммония (а) и длительности химического осаждения (б). Как видно из рисунка, снижение pH и возможность образования промежуточных малорастворимых соединений свинца приводит к значительному уменьшению толщины с увеличением в растворе концентрации NH_4I . Так, в зависимости от типа подложки введение в реактор

0.4 моль/л NH_4I снижает толщину пленки примерно в 5 раз (предметное стекло) и 3.5 раза (ситалл) при длительности ее осаждения 90 мин (рис. 3.2а).

Скорость роста пленки PbS(I) на ситалле идет с более высокой скоростью, чем на предметном стекле, осаждение которых осуществлялось из реакционной смеси в присутствии 0.15 моль/л NH_4I (рис. 3.2б). Интенсивный рост толщины пленок PbS(I) , наблюдаемый в первые 60 минут процесса, обусловлен большим пересыщением. Дальнейшее наращивание слоя замедляется, что согласуется с кинетической кривой превращения ацетата свинца в PbS (рис. 3.1 б, кривая 3).

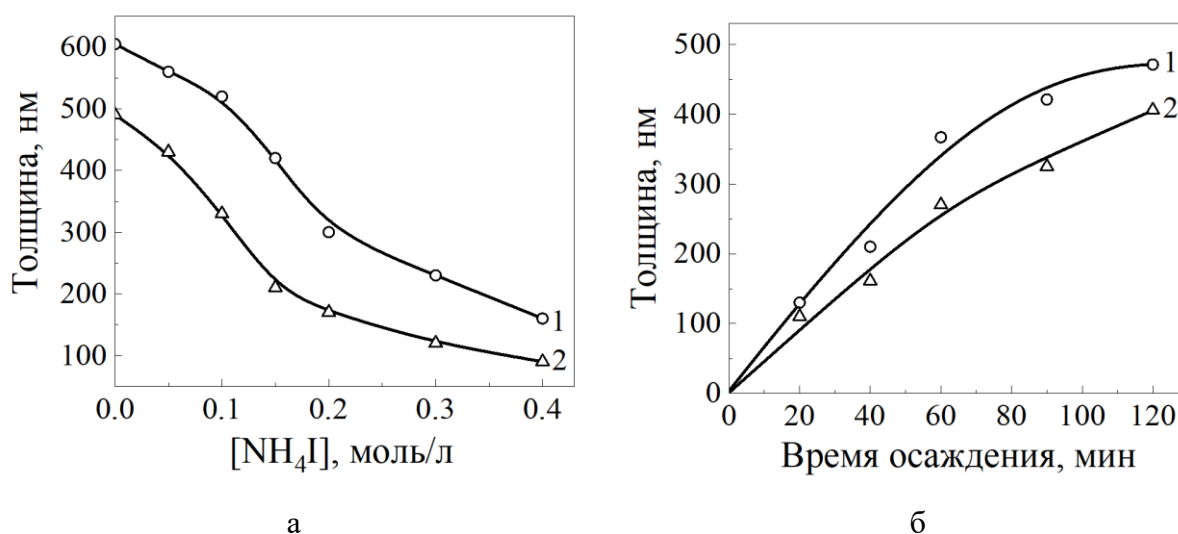


Рисунок 3.2 – Изменение толщины пленок PbS на ситалле (1) и стекле (2) от концентрации NH_4I в реакционной смеси при осаждении в течение 90 мин (а) и от длительности процесса осаждения при $[\text{NH}_4\text{I}] = 0.15$ моль/л (б)

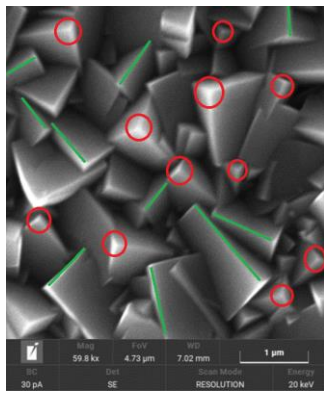
Анализ зависимостей изменения толщины пленок PbS(I) от концентрации йодида аммония в реакторе и длительности процесса химического осаждения на различных подложках позволяют высказать предположение о том, что выявленные различия связаны, в первую очередь, с составом и степенью кристалличности подложек. При общей их оксидсодержащей гидрофильной природе ситалл является полукристаллическим, а стекло аморфным материалом. Благодаря наличию в составе ситалла СТ-50-1 значительных количеств оксидов алюминия и титана, способных образовывать прочные гидроксокомплексы, на его поверхности в щелочных растворах обеспечивается образование моно- или полимолекулярных слоев Pb(OH)_2 , выступающих центрами зародышеобразования сульфидной фазы металла.

Поэтому интерес представляют результаты электронно-микроскопических исследований поверхности пленок PbS, осажденных на подложки из ситалла и предметного стекла из реакционных смесей с различным содержанием в них легирующей примеси NH₄I.

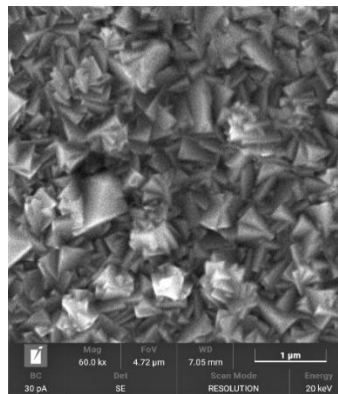
3.2 Влияние йодида аммония на морфологию и элементный состав пленок сульфида свинца

Исследование морфологических особенностей формирования пленок PbS(I) при химическом осаждении проведены с использованием сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии [56].

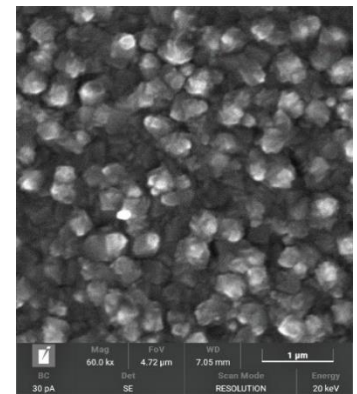
На рис. 3.3 приведены электронно-микроскопические изображения слоев PbS, осажденных в течение 90 мин из реакционной ванны в отсутствие добавки (а) NH₄I и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г, д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения частиц по размерам. Пленки (а-г, е) получены на подложках из ситалла, а (д) – на предметном стекле. Характер распределения зерен в исследуемых пленках по размерам является мономодальным, однако наблюдается различие в их микроструктуре. Пленка нелегированного сульфида свинца на ситалле (рис. 3.3 а) характеризуется плотноупакованной структурой и состоит из хорошо ограненных кристаллитов со средним размером 400-800 нм (~60%), имеющих преимущественную ориентацию (111). Присутствие 0.05 моль/л NH₄I в реакторе не изменяет форму зерен, но приводит к уменьшению их размеров до 200-500 нм (~74% от общего числа) и появлению ~3% частиц нанодиапазона (рис. 3.3 б). Повышение концентрации допанта до 0.10 моль/л сопровождается увеличением числа зерен с меньшим размером (150–350 нм) до 80% и ростом доли наночастиц до 7% (рис. 3.3 в). Дальнейшее увеличение концентрации йодида аммония до 0.15 (г) и 0.25 моль/л (е) способствует формированию более однородных тонкопленочных слоев, состоящих из 80 и 45 % из зерен средних размеров 150–300 нм и до 10 и 13 % наночастиц соответственно.



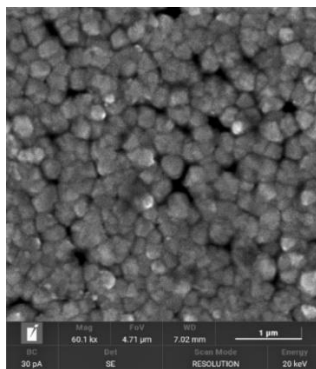
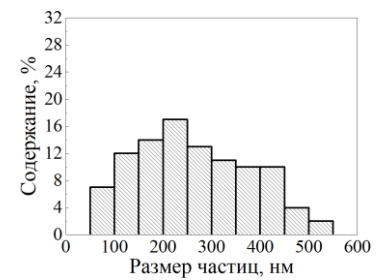
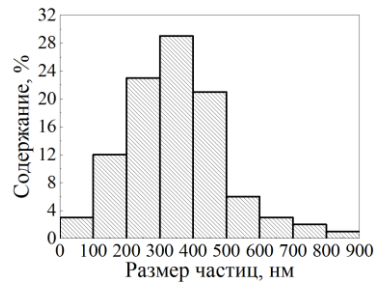
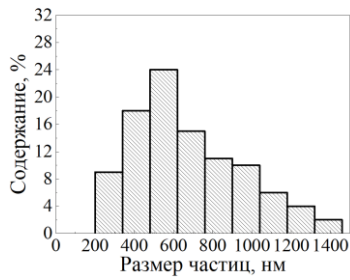
а



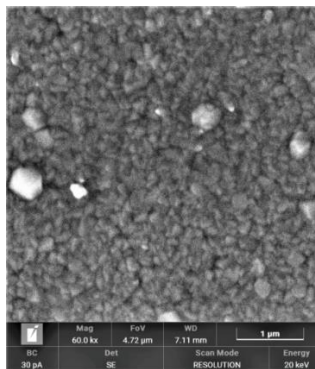
б



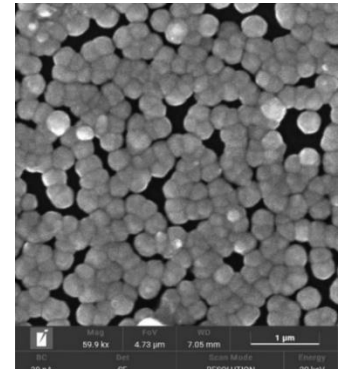
в



г



д



е

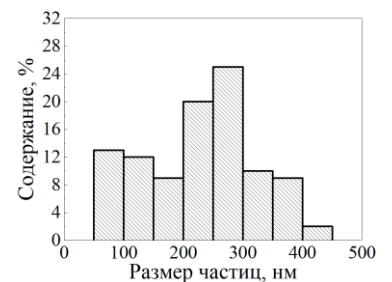
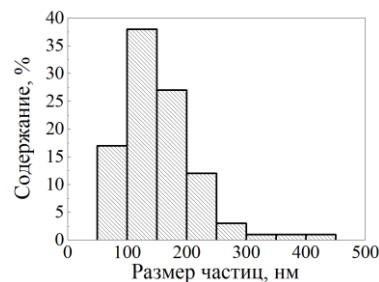
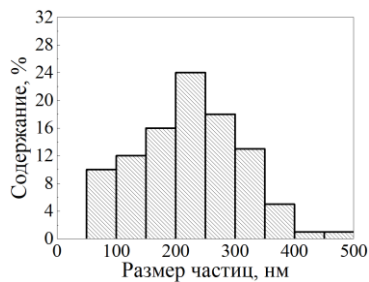


Рисунок 3.3 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS в отсутствие добавки NH₄I (а) и при его содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г, д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения в них частиц по размерам. Пленки (а-г, е) получены на ситалле, (д) – на предметном стекле. Время осаждения 90 мин. На микрофотографии (а) кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111) отмечены красными кружками, (220) – зелеными линиями

Отчетливо видны различия в микроструктуре полупроводниковых слоев PbS(I), выращенных из реакционных смесей с 0.15 моль/л NH₄I на ситалле и предметном стекле, приведены соответственно на рис. 3.3г и 3.3д. Образование более крупных бесформенных зерен на ситалле обусловлено, вероятно, наличием столбчатых образований, наблюдаемых на АСМ изображении подложки после травления ее поверхности (см. рис. 2.5 з), на которых процесс зародышеобразования осуществляется с участием относительно малого числа центров конденсации, характеризующихся устойчивым ростом. В итоге пленка, осажденная на ситалле (рис. 3.3 г), состоит, как уже отмечалось, из 80 % зерен средних размеров 150-300 нм и ~10 % наночастиц. На аморфной поверхности стеклянной подложки после травления в HF образуется “частвокол” из иглоподобных структур, представляющих большое число активных центров (см. АСМ изображение на рис. 2.5 в), в результате создаются условия для образования достаточно однородной пленки, состоящей из ~70% более мелких зерен (100-200 нм) и ~17% частиц нанодиапазона.

Проведенный энергодисперсионный элементный анализ пленок PbS в отсутствие добавки NH₄I и при его содержании в растворе от 0.05 до 0.25 моль/л показал, что в тонкопленочных слоях, легированных йодом PbS(I), содержится (48.6-51.7)±0.5 ат.% свинца и (47.2-47.9) ±0.4 ат.% серы, т.е. присутствует незначительный избыток металла по сравнению с халькогеном. Аналогичная нестехиометрия обнаружена в индивидуальной пленке PbS, содержащей 52.5±0.5 ат. % свинца и 47.5±0.4 ат.% серы (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты элементного анализа и типа проводимости пленок PbS и PbS(I), осажденных из аммиачно-цитратной реакционной смеси в зависимости от концентрации NH₄I при 353 К в течение 90 минут

Пленка	Содержание элемента, ат.%			Тип проводимости
	Pb	S	I	
PbS	52.5±0.5	47.5±0.4	-	<i>n</i>
PbS (0.05 моль/л NH ₄ I)	51.7±0.5	47.9±0.5	0.4±0.1	<i>n</i>
PbS (0.10 моль/л NH ₄ I)	51.1±0.5	47.7±0.5	1.2±0.2	<i>n</i>
PbS (0.15 моль/л NH ₄ I)	50.1±0.5	47.2±0.4	2.7±0.3	<i>p</i>
PbS (0.20 моль/л NH ₄ I)	49.1±0.5	47.7±0.4	3.2±0.3	<i>p</i>
PbS (0.25 моль/л NH ₄ I)	48.6±0.5	47.7±0.5	3.7±0.3	<i>p</i>

В допированных пленках PbS(I) при повышении концентрации йодида аммония в растворе с 0.05 до 0.25 моль/л наблюдается девятикратное увеличение содержания йода: от 0.4±0.1 до 3.7±0.4 ат.%. При этом обращает на себя внимание изменение типа проводимости

пленок при их осаждении в присутствии NH_4I . Тип проводимости изменяется с электронного для индивидуального PbS на дырочный при увеличении концентрации галогенидной добавки в растворе, что не является характерным для примесных полупроводников.

Электронная микроскопия позволила оценить латеральные размеры зерен и их форму в пленках PbS, полученных химическим осаждением из реакционной ванны с фиксированными концентрациями основных компонентов при варьировании содержания легирующей добавки йодида аммония NH_4I .

Для более детального исследования обсуждаемых пленок и получения не только качественной, но и количественной информации о состоянии их поверхности был проведен анализ АСМ-изображений поверхности участков 3×3 (PbS(I) /ситалл) (рис. 3.4) и 5×5 мкм (PbS(I)/стекло) (рис. 3.5), полученных с помощью атомно-силового микроскопа Solver Next (NT-MDT) в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Топографические изображения пленок PbS(I) подтверждают существенное влияние йода на размер и форму зерен (рис. 3.4-3.5).

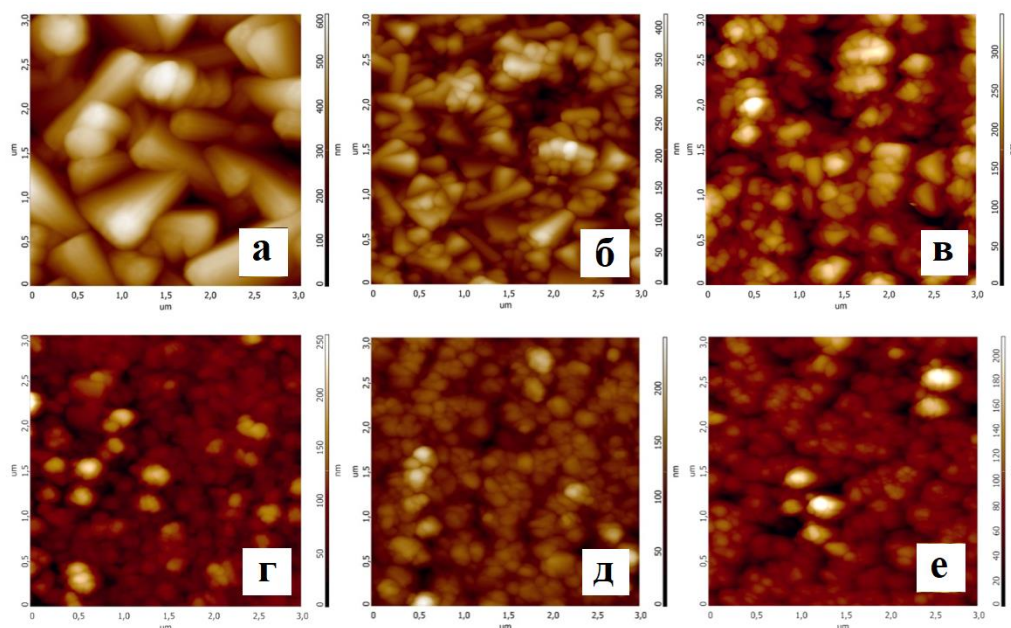


Рисунок 3.4 – Изображения топографии АСМ для пленок PbS (а) и PbS(I), полученных из реакционных смесей, содержащих NH_4I , моль/л: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.15 (г), 0.2 (д) и 0.25 (е). Подложка – ситалл, область сканирования 3×3 мкм

Видно, что нелегированный PbS имеет довольно крупные кристаллиты различной формы, размеров и ориентации. В частности, в них преобладают зерна с ориентацией (111) (синие эллипсы), (220) (красные эллипсы) и (200) (зеленые эллипсы). Увеличение

концентрации йодида аммония до 0.25 моль/л в пленке PbS приводит к постепенному уменьшению размера и изменению формы кристаллитов на более округлые формы.

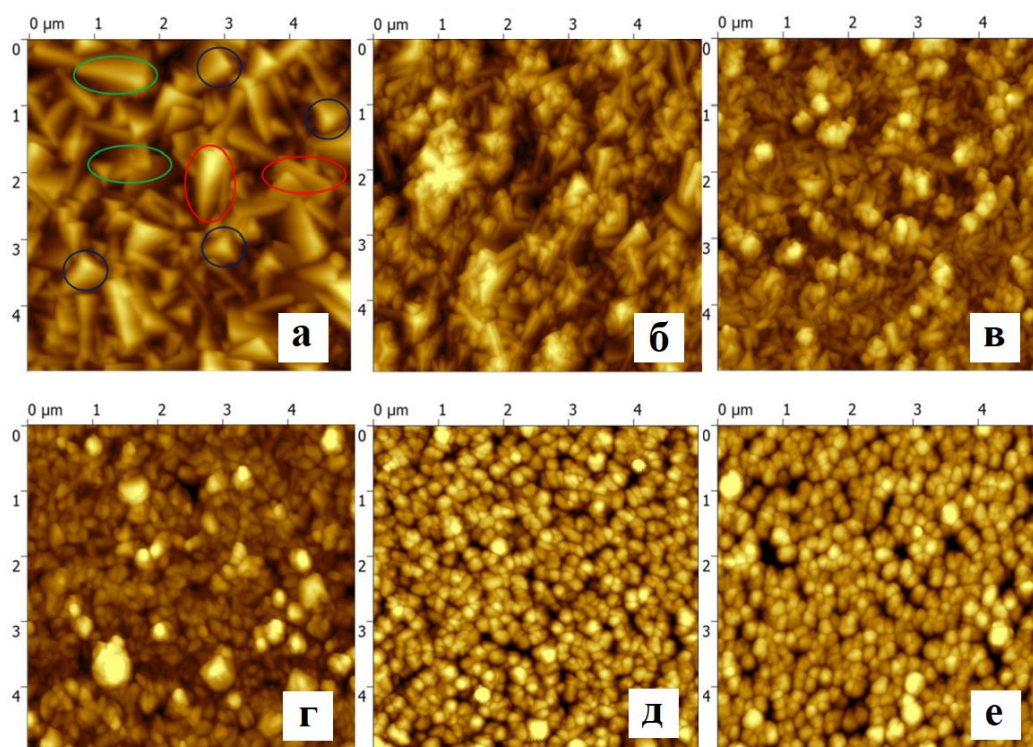


Рисунок 3.5 – Изображения топографии АСМ для пленок PbS (а) и PbS(I), полученных из реакционных смесей, содержащих NH_4I , моль/л: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.15 (г), 0.2 (д) и 0.25 (е). Подложка – предметное стекло, область сканирования 5×5 мкм

Одной из основных характеристик осажденных тонкопленочных слоев является шероховатость поверхности, которая оказывает влияние на физические свойства соединений. Параметры шероховатости характеризуют отклонения реальных поверхностей от номинально гладких, состоящих из чередующихся ориентированных или беспорядочно расположенных выступов и впадин. Количественная обработка АСМ-изображений поверхности пленок была проведена с использованием программного продукта Gwyddion-2.55, заключающаяся в оценке амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в зависимости от вида подложки и длительности процесса синтеза. Результаты количественного анализа АСМ областей сканирования 3×3 и 5×5 мкм приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры микрорельефа типичных участков поверхности 3×3 (PbS(I)/ситалл) (рис. 3.4) и 5×5 мкм (PbS(I)/стекло) в зависимости от концентрации NH₄I в реакционной ванне

[NH ₄ I], моль/л	0	0.5	0.10	0.15	0.20	0.25
PbS(I)/ситалл						
Максимальная высота профиля R_z , нм	349.9	305.7	233.4	181.7	125.9	117.4
Среднеквадратичная шероховатость R_q , нм	75.09	64.9	45.2	29.6	23.7	22.6
Коэффициент асимметрии R_{sk}	0.67	0.41	-0.18	-0.46	-0.48	-0.12
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, D	2.31	2.14	2.06	2.07	2.13	2.07
PbS(I)/предметное стекло						
Максимальная высота профиля R_z , нм	426.1	354.3	301.4	257.1	135.7	128.6
Среднеквадратичная шероховатость R_q , нм	84.5	71.9	56.8	43.8	30.2	25.1
Коэффициент асимметрии R_{sk}	0.27	0.15	-0.05	-0.3	-0.27	-0.16
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, D_c	2.32	2.15	2.16	2.09	2.17	2.14

Для описания структурных перестроек поверхности, происходящих в процессе химического осаждения слоев PbS(I), нами использованы среднеквадратичная шероховатость R_q , максимальная высота профиля поверхности R_z , а также коэффициент асимметрии R_{sk} . Анализ среднеквадратичной шероховатости R_q плёнок PbS показал, что она зависит от типа материала подложки. Из табл. 3.3 хорошо видно, что R_q на поликристаллическом ситалле меньше, чем на поверхности аморфной подложки (предметное стекло). При повышении концентрации NH₄I в реакционной смеси шероховатость плёнок PbS(I), независимо от материала подложки, уменьшается более чем в три раза. Значение среднеквадратичной шероховатости уменьшается от 75.09 до 22.6 нм для плёнки PbS(I), осаждённой на поверхности ситалла, и от 84.5 до 25.1 нм – на предметном стекле.

В работе [180] показано, что увеличение размера зерен приводит к снижению оптического пропускания пленок. Кроме того, оптические свойства пленок, особенно светорассеяние, зависят от шероховатости поверхности, главным образом от R_q . Следовательно, можно ожидать улучшения оптических характеристик для мелкозернистых пленок PbS(I), полученных из реакционной смеси с содержанием NH_4I более 0.15 моль/л. Также известно, что ширина запрещенной зоны PbS зависит от размера зерна. Поэтому, легирование йодом должно стать эффективным методом моделирования оптических и электрофизических свойств пленок PbS.

Дополнительную информацию о морфологии поверхности можно получить путем изучения максимальной высоты профиля R_z . В табл. 3.3 представлены результаты расчета этой характеристики поверхности пленок, согласно которым R_z уменьшаются до 117.4 и 128.6 нм на подложках ситалла и предметного стекла соответственно. Это подтверждает и значительное уменьшение размера кристаллитов от нелегированного PbS до пленок, синтезированных из реакционной смеси, содержащей 0.25 моль/л NH_4I (рис. 3.3).

Коэффициент асимметрии R_{sk} , дающий представление о фрагментарной островковой микроструктуре пленки, характеризует несимметричность расположения зерен, из которых сформирован слой. Положительные значения коэффициента асимметрии R_{sk} поверхности пленок PbS(I), полученных из реактора с минимальной концентрацией легирующей добавки, свидетельствуют о наличии более вытянутой правосторонней асимметрии максимальной ординаты зерен, т.е. правая ветвь относительно вытянута больше, чем левая. Отрицательный знак коэффициента асимметрии свидетельствует о наличии левосторонней асимметрии. В частности, максимальные значения коэффициентов асимметрии, равные -0.46 и -0.3 (0.15 моль/л NH_4I) и -0.48 и -0.27 (0.20 моль/л NH_4I) соответственно стеклянной и ситалловой подложках, говорят о более сложном одновершинном распределении выступов в трехмерном пространстве и наличии крупных зерен с левосторонней асимметрией.

Не менее важной характеристикой тонкопленочных слоев, полученных химическим осаждением, с точки зрения механизма их формирования является фрактальная размерность поверхности D . В настоящей работе для решения этой задачи использован метод подсчета кубов D_c , основанный на описании формы трехмерного профиля зерен на поверхности подложки с помощью геометрических «констант» и обладающий меньшей погрешностью определения [128]. Для нелегированной пленки PbS вне зависимости от материала подложки рассчитанная величина фрактальной размерности D_c составила 2.31 ± 0.09 , а для легированных йодом пленок находится в пределах от 2.04 ± 0.07 до 2.14 ± 0.09 . Величина D_c применительно к механизму формирования нелегированной пленки

PbS является результатом процесса, протекающего по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1. Механизм зародышеобразования и роста этой пленки можно представить следующим образом. Первичные кластеры, сформированные из частиц в объеме реакционной смеси, закрепляются на неоднородной поверхности подложки и постепенно покрывают ее поверхность. Далее идет процесс их укрупнения за счет присоединения новых частиц из раствора. В качестве частиц, формирующих пленку, могут выступать не только свободные ионы свинца, сульфид- и йодид-ионы, но и промежуточные реакционные комплексы свинца с тиомочевинной. Таким образом, формируется сплошной слой, на котором возможно зарождение новых кристаллитов за счет осаждения или адсорбции микрочастиц из раствора [128].

Полученные значения фрактальной размерности для легированных йодом слоев в пределах ошибки определения близки к 2, что соответствует механизму кластер-кластерной агрегации (Cluster-Cluster Aggregation CCA) при броуновском движении [181]. Условия зародышеобразования и роста в этом случае принципиально отличаются от DLA-модели. На первой стадии процесса частицы, двигаясь по определенным траекториям, сталкиваются друг с другом и слипаются. Образуется большое число кластеров малых размеров. Со временем их число за счет агрегации будет уменьшаться, а их размеры расти. Учитывая, что при таком способе сборки кластерам труднее заполнить пустоты, образуются более рыхлые структуры, чем в рамках DLA-модели, ибо. Об этом, в частности, свидетельствуют микроизображения пленок на рис. 3.3.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что фрактальная размерность поверхности пленок может являться мерой для численной оценки эволюции ее морфологии в процессе химического осаждения при изменении концентрации легирующей добавки и длительности процесса. В отличие от среднеквадратичной шероховатости, снижение которой отражает лишь изменения геометрии рельефа, фрактальная размерность позволяет разделить стадии зарождения и роста тонкопленочных слоев. Поскольку морфология поверхности пленок оказывает существенное влияние на их физические свойства, то величина фрактальной размерности может использоваться для количественной оценки их изменения в процессе химического осаждения.

Из результатов кинетико-термодинамического анализа было сделано предположение, что образование сульфида свинца происходит по гетерогенному механизму, т.е. по “гидроксидной схеме” с осаждением подслоя $Pb(OH)_2$. При этом, учитывая низкую растворимость фаз $Pb(OH)I$ ($PP = 2 \cdot 10^{-16}$) и PbI_2 ($PP = 1.05 \cdot 10^{-9}$) [34], велика вероятность их образования, особенно на начальной стадии процесса. В табл. 3.4 приведены результаты

элементного анализа пленок, полученных при добавке 0.15 моль/л NH_4I , в зависимости от длительности осаждения и природы используемой подложки.

Таблица 3.4 – Результаты элементного анализа и типа проводимости пленок PbS(I) , осажденных при 353 К на ситалл и предметное стекло в зависимости от длительности химического осаждения

Длительность синтеза, мин	Содержание элемента, ат.%						Тип проводимости
	Ситалл			Предметное стекло			
	Pb	S	I	Pb	S	I	
20	43.2±1.1	39.8±0.5	17.0±1.7	45.4±1.3	45.2±0.6	9.4±1.0	<i>n</i>
40	47.5±0.5	43.5±0.3	9.0±0.5	49.1±0.6	45.1±0.4	5.8±0.6	<i>p</i>
60	48.5±0.4	44.4±0.3	7.1±0.4	49.9±0.4	44.8±0.3	5.3±0.4	<i>p</i>
90	49.6±0.3	45.0±0.2	5.4±0.4	50.1±0.3	47.2±0.3	2.7±0.3	<i>p</i>
120	50.9±0.3	45.7±0.2	3.4±0.3	50.7±0.3	46.3±0.2	3.0±0.3	<i>p</i>

Анализируя полученные результаты, можно отметить, аналогичную тенденцию, что максимальное количество йода (до 17.0±1.7 ат.%) и (9.4±1.0 ат.%) обнаруживается в пленках PbS(I) через 20 мин химического осаждения на ситалле и стекле соответственно. С увеличением длительности процесса происходит постепенное уменьшение концентрации допанта: так к 120-той минуте концентрация йода уменьшается примерно в 5 и 3 раза. По мере снижения допанта происходит одновременный рост содержания как свинца, так и серы в пленках PbS(I) , осажденных как на ситалл, так и на предметное стекло. Стоит обратить также внимание на то, что, начиная с 40-ой минуты осаждения, тип проводимости также меняется с электронного (*n*) на дырочный (*p*).

Вхождение большего количества йода в пленку сульфида свинца, осажденного на ситалловую подложку, обусловлено адсорбцией из щелочных растворов не только моно-, но полимолекулярных слоев гидроксида свинца Pb(OH)_2 , в которых гидроксогруппы постепенно замещаются на иодид-ионы с образованием большего количества вначале Pb(OH)I и PbI_2 .

Таким образом, впервые проведено комплексное исследование топологии, а также фрактальный анализ поверхности полупроводниковых пленок PbS и PbS(I) , полученных химическим осаждением из водных растворов, открывающее широкие перспективы получения количественного критерия их зародышеобразования и роста.

3.3 Рентгеноструктурный анализ пленок PbS(I)

Параметрами, определяющими фотоэлектрические свойства пленок PbS(I) при варьировании концентрации легирующей добавки в реакционной смеси, наряду с морфологическими особенностями не менее важную роль играют структурные характеристики, т.е. тип кристаллической решетки, размеры зерен, дефектность структуры и внутренние микронапряжения. Поэтому для получения количественной информации об эволюции кристаллической структуры пленок PbS при введении в реакционную ванну легирующей добавки NH₄I была привлечена рентгеновская дифракция.

Набор рефлексов, присутствующих на всех рентгенограммах пленок сульфида свинца, легированных йодом, приведенных на рис. 3.6а, соответствует кубической гранецентрированной решетке типа NaCl (*B1*, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), которая является стабильной модификацией PbS при атмосферном давлении. Для сравнения приведены рентгенограммы эталонного порошка PbS и нелегированной пленки PbS.

Уточнение структурных параметров всех синтезированных пленок из экспериментальных рентгенограмм было выполнено полнопрофильным анализом Ритвельда с использованием пакета программ FullProf, что существенно повысило точность и надежность результатов.

На рис. 3.6б наблюдается хорошая сходимость приведенного сравнительного анализа экспериментальной рентгенограммы пленки PbS(I), осажденной на стекле из реакционной смеси, содержащей 0.15 моль/л NH₄I, и ее теоретического профиля, рассчитанного по известной модели кристаллической решетки *B1* путем варьирования ряда структурных характеристик. Подобный анализ был выполнен для всех рентгенограмм химически осажденных пленок PbS(I), а рассчитанные параметры кристаллической решетки в зависимости от концентрации NH₄I в реакционной смеси, приведены в табл. 3.5.

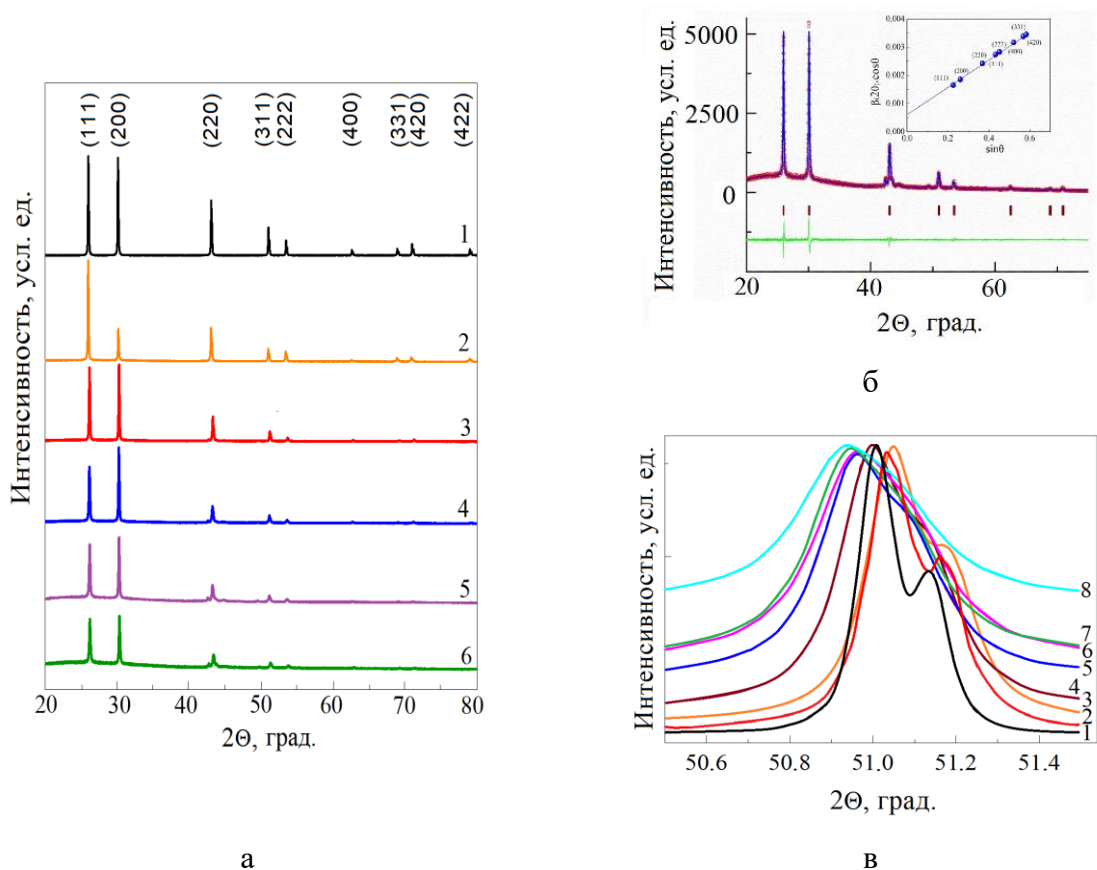


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы эталонного порошка PbS (1), нелегированной пленки PbS (2) и пленок PbS(I), осажденных на стеклянные подложки из реакционной смеси, содержащей NH_4I , моль/л: 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5), 0.2 (6) (а). Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленки PbS(I), осажденной из реакционной смеси с концентрацией NH_4I , равной 0.15 моль/л (б). Нижняя линия - разность между расчетом и экспериментом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1. Во вставке показана зависимость $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$. Смещение отражения от грани (311)_{B1} в область меньших углов 2θ для эталонного порошка PbS (1), нелегированной пленки PbS (2), и пленок PbS(I), синтезированных из реакционных смесей, содержащих 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5), 0.20 (6), 0.25 (7), 0.30 (8) моль/л NH_4I (в)

Наблюдаемое на рисунке 3.6в, смещение рефлексов в область меньших 2θ углов, сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки a_{B1} обсуждаемых пленок PbS(I) от 0.59365(1) до 0.59442(3) нм с повышением концентрации йодида аммония в реакционной ванне. Одной из вероятных причин увеличения параметра кристаллической решетки пленок PbS(I) может быть замещение в ней сульфид-ионов S^{2-} (0.184 нм) бóльшими по размеру йодид-ионами I^- (0.220 нм) либо вхождение йодид-ионов в решетку как примесь внедрения. При этом возможно возникновение конкурирующего процесса, связанного с появлением вакансий в подрешетке свинца и соответственно уменьшение

периода кристаллической решетки. Это, в частности, характеризует параметр 0.59412(2) нм конкурирующих процессов не позволяет оценить количество йода в структуре сульфида свинца.

Таблица 3.5 – Параметр кристаллической решетки (a_{B1}), среднее значение микродеформаций ($\langle \Delta d/d \rangle$), размер областей когерентного рассеяния (D) и микронапряжения (S), возникающие за счет деформации кристаллической решетки в пленке PbS в зависимости от концентрации NH₄I в реакторе

[NH ₄ I], моль/л	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
a_{B1} , нм	0.59365(1)	0.59370(1)	0.59410(1)	0.59428(2)	0.59412(2)	0.59442(3)
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	13.6	15.7	17.3	18.9	17.6	21.2
D , нм	249	145	114	90	97	65
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	-1.11	-2.11	-10.6	-14.4	-10.7	-15.2

Отличие параметра кристаллической решетки синтезированных пленок от $a = 0.5936$ нм монокристалла сульфида свинца указывает на возникновение деформации решетки пленок PbS(I), обусловленной внутренними микронапряжениями S , которые имеют отрицательные значения от $-1.11 \cdot 10^4$ до $-15.2 \cdot 10^4$ кН/м², т.е. кристаллическая решетка испытывает механические напряжения сжатия.

Анализ рентгенограмм исследуемых пленок PbS(I) показал, что присутствующие на них дифракционные отражения уширены как из-за малого размера зерен, так и наличия микродеформаций в объеме зерен. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений с оценкой среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. среднего размера зерен (D) и микродеформаций выполнено с использованием традиционного и модифицированного уравнений Вильямсона-Холла по зависимости $(2\theta) \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$ на примере рентгенограммы пленки PbS(I), полученной из реакционной ванны с содержанием 0.15 моль/л NH₄I (рис. 3.6б). Наклон этой зависимости указывает на наличие микродеформаций в зернах, а отсекаемый отрезок на оси ординат ($\sin\theta = 0$) дает их размер. Наличие микродеформаций обусловлено тем, что ионы йода, замещая серу или внедряясь в кристаллическую решетку PbS, являются дефектами, что способствует возникновению и росту микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$ от 7.6×10^4 до 21.2×10^4 . Одновременно наблюдается монотонное уменьшение области когерентного рассеяния (D) от 249 до 65 нм.

Согласно проведенному анализу, происходит процесс разбиения объема зерен в пленках на области когерентного рассеяния ОКР или микродомены. Их размер, как правило, меньше размера зерен, определяемого сканирующей электронной микроскопией (рис. 3.3), хотя тенденция от концентрации NH_4I в растворе сохраняется. Отметим, что растровой электронной микроскопией определяется латеральный размер зерен, т.е. в плоскости пленки, а рентгеновской дифракцией, исходя из их объемной формы. Поэтому размер ОКР ограничен толщиной пленки, тогда как латеральный размер зерна не ограничен.

Обращает на себя внимание значительная разница между интенсивностями рефлексов, т.е. преимущественной ориентации зерен порошка и пленок как нелегированного PbS , так и легированного PbS(I) с увеличением содержания в них йода (рис. 3.6а). Проведенное исследование электронно-микроскопического и топологического состояния поверхности пленок PbS и PbS(I) показало, что они сформированы из зерен не только разного размера, но и ориентации относительно плоскости подложки (рис. 3.3-3.5).

Для получения более полной информации о кристаллическом состоянии обсуждаемых пленок, в частности, кристаллографической ориентации зерен, а также оценки величины плотности дислокаций были проведены дополнительные исследования пленок методом рентгеновской дифракции с использованием в качестве структурной модели порошкового PbS , обладающего кристаллохимической корректностью [182]. На рис. 3.6а наблюдается значительная разница между интенсивностями рефлексов порошка и пленок как нелегированного PbS , так и легированного PbS(I) с увеличением содержания в них йода. Изменение преимущественной ориентации (текстурированности) микрокристаллитов кубической структуры типа NaCl в пленках показано на рис.3.7. Хаотическая ориентация частиц порошка, на рисунке обозначена линией, параллельной оси абсцисс ($T_{hkl} = 1$). Наблюдаемая на микро- и АСМ изображении пленка нелегированного PbS , сформирована из хорошо ограненных кристаллитов (рис. 3.3-3.5а), имеет ярко выраженную текстуру $(111)_{\text{B1}}$, $(220)_{\text{B1}}$, $(200)_{\text{B1}}$, т.е. максимальное отклонение от $T_{hkl} = 1$. С увеличением в слое содержания йода ориентация кристаллитов стремится к хаотическому состоянию порошка.

Основными структурными дефектами, генерируемыми в пленках сульфида свинца при легировании в процессе химического осаждения, являются дефекты упаковки (микронапряжения, возникающие за счет деформации кристаллической решетки, ориентация зерен по различным направлениям, появление геометрических фигур разной формы и размеров), а также дислокации, взаимодействующие с точечными дефектами вследствие стремления к уменьшению свободной энергии системы. В результате атомы примеси, как правило, группируются вблизи дислокаций, образуя примесные атмосферы,

существенным образом влияющие на электрофизические и функциональные свойства тонкопленочных слоев PbS.

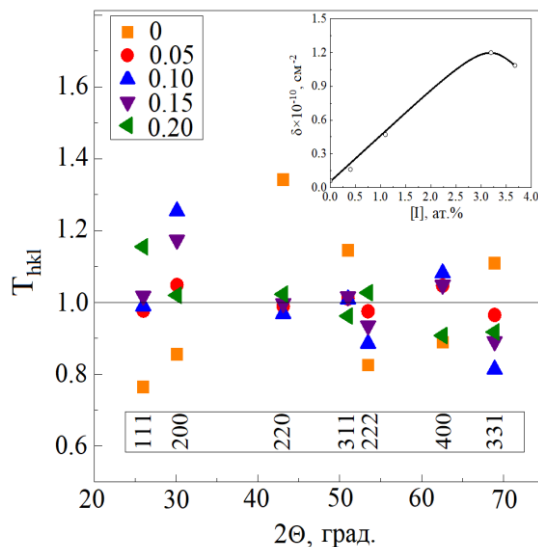


Рисунок 3.7 – Текстурированность зерен кубической структуры типа NaCl в пленках PbS(I) относительно хаотической ориентации частиц порошка, обозначенной линией, параллельной оси абсцисс ($T_{hkl} = 1$). Во вставке показана дислокационная плотность δ как функция концентрации йода [I] в пленках PbS(I)

В настоящей работе, используя значения области когерентного рассеяния D , была определена плотность дислокаций δ как длина линий дислокации на единицу поверхности зерна по формуле Уильямсона и Смоллмана [40, 183]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (3.2)$$

На вставке рис. 3.7 показано, что увеличение содержания йода от 0.4 до 3.2 ат.% в пленках PbS провоцирует рост плотности дислокаций до $1.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ с небольшим снижением, связанным с уменьшением параметра кристаллической решетки до 0.59412(2) нм, несмотря на увеличение содержания йода до 3.7 ат.%, (см. табл. 3.2). Это, вероятно, обусловлено образованием вакансий в подрешётке свинца.

3.4 Рамановская спектроскопия пленок PbS(I)

В дополнение к методу рентгеноструктурного анализа информация о структурных особенностях, молекулярных колебаниях и связях в исследуемых пленках позволяет получить Рамановская спектроскопия [56]. На рис. 3.8 приведены спектры комбинационного рассеяния пленок PbS и PbS(I), зарегистрированные при комнатной температуре на спектрометре Renishaw InVia Reflex ($\lambda = 532 \text{ нм}$) в области частот колебаний

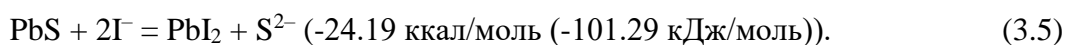
кристаллической решетки от 50 до 1200 см⁻¹. Как известно, положение и форма линий в спектрах комбинационного рассеяния зависят от молекулярной структуры соединения. КР спектр пленки сульфида свинца PbS указывает на наличие семи колебательных активных Рамановских мод с центрами около 72, 134, 179, 275, 433, 600, 964 см⁻¹.

Для высокосимметричной кубической *B1* (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$*) структуры пленки PbS спектр содержит интенсивный пик 134 см⁻¹, который, как утверждают авторы [113, 184-185], ответственен за комбинацию продольных и поперечных акустических мод (LA+TA). Нами была зафиксирована мода и при более низкой частоте (72 см⁻¹), которую можно отнести к поперечным оптическим модам (TO) [186]. Характеристическая полоса около 78 см⁻¹ приписывается A_{1g} моде в пленке PbS, установленный в [187]. Наблюдаемая слабая линия Рамановского рассеяния в структуре PbS в интервале частот 171–181 см⁻¹ в зависимости от концентрации йодида аммония относится к продольной оптической моде (LO), а линии при 430 и 600 см⁻¹ происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фононных мод PbS 2LO и 3LO, соответственно [188]. Кислородсодержащие соединения также были обнаружены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

По данным [189] моды вблизи 86 и 270 см⁻¹ относятся к PbO, а мода в районе 964 см⁻¹ согласно работам [186, 190] принадлежат к валентным симметричным колебаниям ν₁SO₄²⁻ (PbSO₄). Образование примесных фаз (PbO и PbSO₄), идентифицированных КР спектроскопией, можно объяснить окислением сульфида свинца при взаимодействии с кислородом по реакциям:



В КР спектре пленки PbS (рис. 3.8б), осажденной на стекле в течение 40 мин из реакционной смеси, содержащей 0.15 моль/л NH₄I, обнаружены линии 102, 115 и 227 см⁻¹, принадлежащие PbI₂ [191,192]. Частота 102 см⁻¹ относится к продольной оптической моде E_u(LO), 115 см⁻¹ связана с продольной оптической модой A_{2u}(LO), а мода при 227 см⁻¹ является обертоном моды A_{1g}(LO). В работе [193] высказано предположение о том, что формирование йодида свинца PbI₂ происходит за счёт аккумуляции заряженных ионов йода на границах зерен, что создаёт напряжение в кристаллической решётке PbS, приводя к разрыву связи Pb–S и замещению ионов серы на ионы йода.



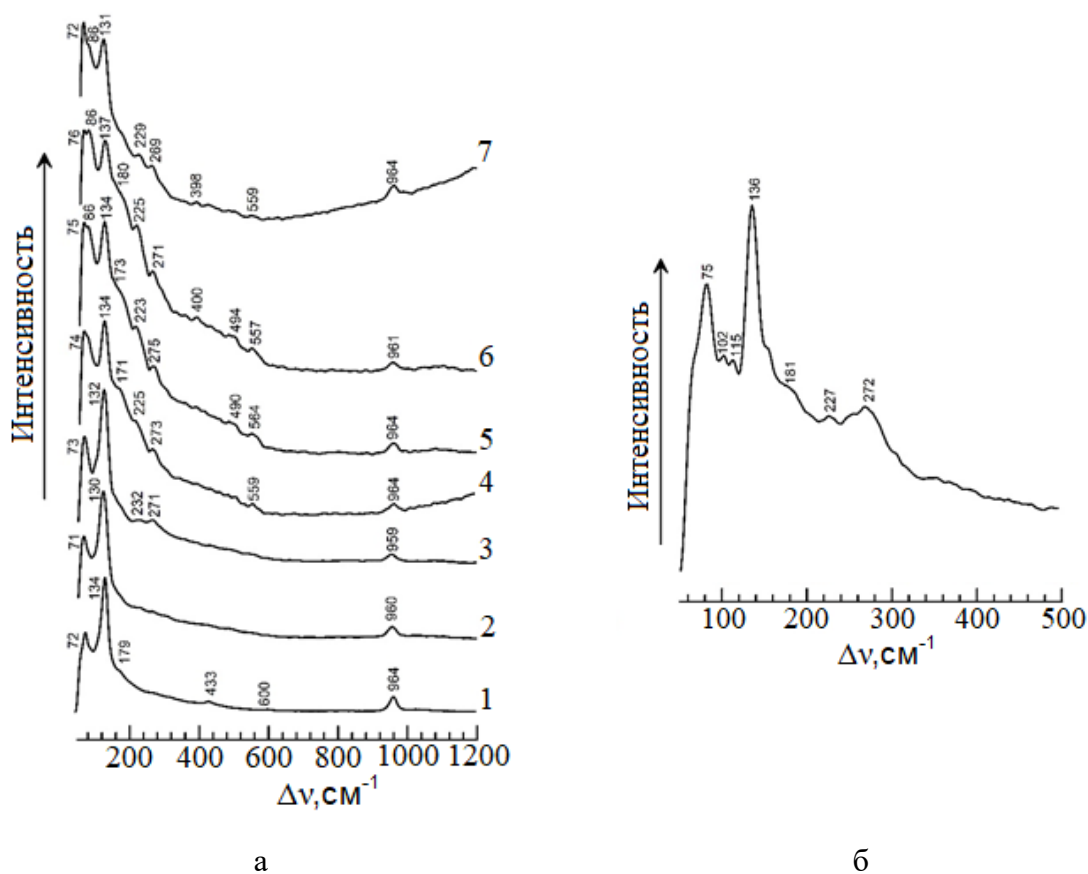


Рисунок 3.8 – Спектры комбинационного рассеяния пленок PbS (1) и PbS(I), химически осажденных в течение 90 мин на подложки из стекла из реакционных ванн, содержащих NH_4I , моль/л: 0.05 (2), 0.10 (3) 0.15 (4), 0.20 (5), 0.25 (6), 0.30 (7) (а). Спектр комбинационного рассеяния пленки PbS(I), осажденной в течение 40 мин из реакционной смеси, содержащей 0.15 моль/л NH_4I (б)

На КР спектре пленки PbS(I), осажденной в течение 40 мин, мода при 272 см^{-1} , принадлежащая PbO, достаточно интенсивная по сравнению с пленками, длительность осаждения которых составила 90 мин. Этот факт свидетельствует об образовании PbO ближе к поверхности подложки, так как толщина пленки за меньшее время осаждения составляет лишь 160 нм, а при большем – 320 нм (см. рис. 3.2б).

В КР спектрах пленок сульфида свинца, длительность осаждения которых составляет 90 мин при 0.10–0.30 моль/л NH_4I , наблюдается лишь слабая мода PbI_2 с некоторым смещением ($232\text{--}225\text{ см}^{-1}$), являющаяся обертоном моды A_{1g} (LO), а низкочастотные полосы 102 и 115 см^{-1} не обнаружены. Но линии при $400\text{--}450$ [194] и 600 см^{-1} происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фоновых мод PbS 2LO и 3LO , а также валентные симметричные колебания $\nu_1\text{SO}_4$ (PbSO_4), отвечающие моде 964 см^{-1} .

Анализом спектров комбинационного рассеяния выявлено уменьшение относительной интенсивности пиков излучения со снижением доли кристаллической фазы в обсуждаемой пленке PbS (см. рис. 3.6), что является следствием либо частичного замещения ионов серы йодом и изменением координационного окружения атомов свинца в PbS либо внедрением йода в его кристаллическую решетку. Известно [195], что изменение параметра элементарной ячейки при замещении одного иона другим, непосредственно связанное с изменением среднего радиуса анионной подрешетки, является причиной сдвига частоты оптического фонона. Для пары ионов S^{2-} (0.184 нм) и I^- (0.220 нм) ионные радиусы различаются примерно на 20%, а атомные массы примерно в 4 раза. Эти различия, а также деформации, вызванные увеличением параметра кристаллической решетки, оказывают влияние на положение линий в КР спектрах.

3.5 Оптические исследования пленок PbS(I)

Значительный интерес представляет выяснение влияния концентрации йодида аммония на оптические свойства обсуждаемых полупроводниковых соединений [56]. Ширина запрещенной зоны E_g является фундаментальным параметром полупроводниковых соединений. Определение ширины запрещенной зоны является важной задачей для исследователей, так как ее величина служит ключевым источником информации о материале и позволяет прогнозировать его электрические, оптические и функциональные свойства.

На рисунке 3.9 представлены спектры поглощения $\alpha(E)$ пленок PbS и PbS(I) нанесенных на стеклянную подложку в течение 90 мин. В спектре нелегированной пленки виден рост поглощения с энергией при $E > 0.4$ эВ. Этот рост связан с началом межзонного перехода [43, 196, 197]. В спектре пленки, полученной из раствора, содержащего 0.05 моль/л NH_4I , край поглощения существенно смещается в область более высоких энергий. Кроме того, в районе 0.36 эВ появляется слабая полоса поглощения (рис. 3.9а), которая, вероятно, является примесной полосой. Увеличение концентрации йодида аммония в реакционной ванне до 0.15 моль/л (рис. 3.9б) приводит к дальнейшему смещению края поглощения и увеличению интенсивности и ширины полосы с центром 0.36 эВ для пленки, полученной из раствора с добавкой 0.20 моль/л йодида аммония, примесная полоса наблюдается при более высокой энергии (около 0.55 эВ) и маскирует хвост края поглощения. Форма и положение основных особенностей в спектре поглощения пленки, синтезированной в присутствии 0.25 моль/л NH_4I , практически такие же, как и в ранее упомянутой пленке, но видны дополнительные слабые полосы вблизи 0.43 и 0.51 эВ. Пленка, осажденная из реакционной ванны с максимальной концентрацией йодида (0.30 моль/л), имеет

отличающийся от других спектр: широкая примесная полоса практически исчезает и сливается с краем поглощения; наблюдается только слабая полоса при 0.47 эВ.

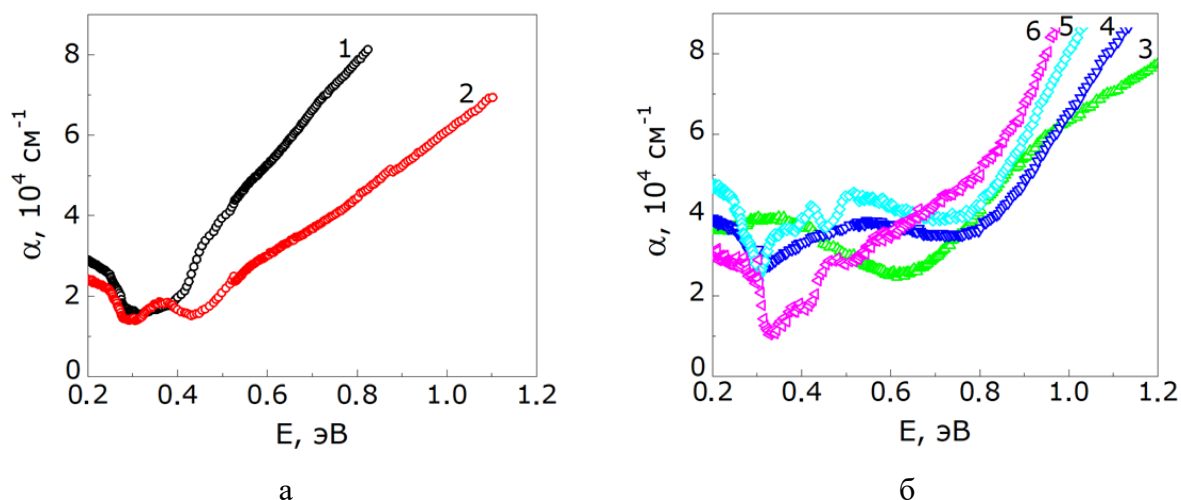


Рисунок 3.9 – Спектры поглощения пленок PbS (1) и PbS(I), нанесенных на стеклянную подложку в течение 90 мин из растворов, содержащих NH₄I с концентрацией 0.05 моль/л (2), 0.15 моль/л (3), 0.20 моль/л (4), 0.25 моль/л (5), 0.3 моль/л (6)

Используя спектры поглощения пленок PbS(I), была проанализирована эволюция величины ширины запрещенной зоны E_g с увеличением концентрации NH₄I в реакторе. Известно [43], что сульфид свинца является полупроводником с прямыми межзонными переходами. В этом случае для определения ширины запрещенной зоны удобно использовать графический метод (график Таука), т.е. необходимо построить зависимость $(\alpha E)^2$ от E (рис. 3.10) [198]. Экстраполяция линейного участка на ось абсцисс позволяет определить величину E_g . Как видно из рис. 3.10а, ширина запрещенной зоны пленки PbS(I), полученной даже при минимальной концентрации йодида аммония (0.05 моль/л) в реакционной смеси увеличивается по сравнению с E_g нелегированной пленки сульфида свинца. Дальнейшее повышение содержания NH₄I в реакторе мало влияет на значение E_g .

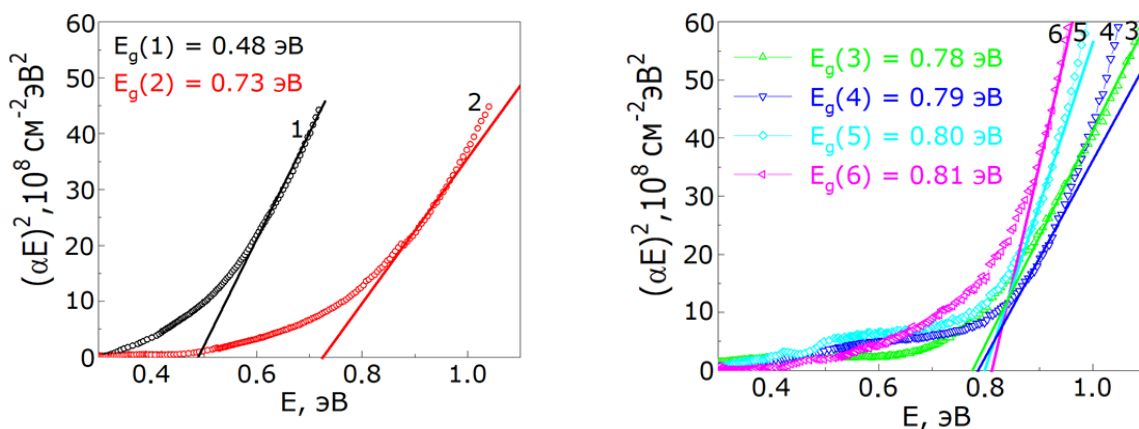


Рисунок 3.10 – Спектры поглощения пленок PbS (1) и PbS(I), содержащих NH₄I с концентрацией 0.05 моль/л (2), 0.15 моль/л (3), 0.20 моль/л (4), 0.25 моль/л (5), 0.3 моль/л (6) построены как $(\alpha E)^2$ от E. Прямые линии представляют линейную экстраполяцию экспериментальных точек. На вставке показана зависимость величины запрещенной зоны от концентрации иодида аммония в растворе

Проанализируем изменение примесной полосы, наблюдаемое в спектрах поглощения пленок PbS(I) в области энергий ниже E_g , по сравнению с другими экспериментальными данными. Как было отмечено выше, эта полоса незначительна для пленки, осажденной в присутствии 0.05 моль/л NH₄I, но становится значимой при концентрации 0.15 моль/л и выше. Проводимость пленки меняется с *n*- на *p*-тип при концентрации легирующей примеси больше 0.05 моль/л (табл. 3.2). Это позволяет отнести обсуждаемую примесную полосу к уровням йода (PbI₂), образовавшимся в зазоре. Увеличение концентрации легирующей добавки в растворе приводит к смещению этого уровня ко дну зоны проводимости. Следует отметить, что упомянутая полоса поглощения широкая, что может быть объяснено наложением нескольких полос в этом спектральном диапазоне с близким энергетическим положением из-за неравномерного распределения йода в решетке сульфида свинца и образованием нескольких полос. Для оценки энергии активации носителя заряда, соответствующего примесным уровням йода, предположим, что максимум полосы поглощения соответствует наиболее вероятному положению примесного уровня. Тогда энергия активации E_a составляет около 0.36 эВ для пленки PbS(I), осажденной из раствора с добавкой 0.05 или 0.15 моль/л NH₄I, и E_a составляет около 0.51–0.54 эВ для слоев, полученных из реакционных смесей с содержанием иодида аммония 0.20 и 0.25 моль/л. Помимо полосы, приписываемой йоду, дополнительные слабые полосы в области 0.43–0.51 эВ могут быть связаны с вакансиями в подрешетках свинца или серы, о наличии которых высказано предположение на основе анализа данных рентгеновской дифракции.

3.6 Фотоэлектрические и электрофизические свойства тонких пленок PbS(I)

Электрофизические свойства пленок сульфида свинца определяются физико-химической природой и концентрацией допанта, изменением элементного состава и морфологии тонкопленочных слоев, а также особенностями участия легирующего элемента в механизме фотопроводимости.

Основными параметрами, количественно описывающими фоточувствительные свойства полупроводниковых пленок PbS(I), являются вольтовая чувствительность U_s и темновое сопротивление R_T , зависимости которых от концентрации йодида аммония в реакционной ванне приведены на рис. 3.11.

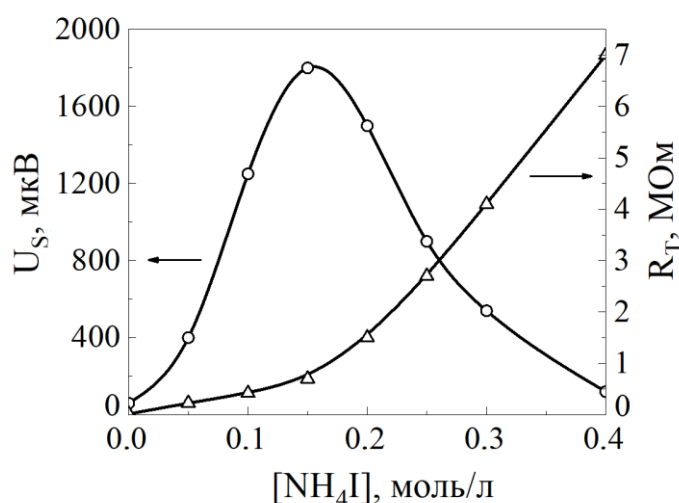


Рисунок 3.11 – Зависимости темнового сопротивления R_T и вольтовой чувствительности U_s пленок PbS(I) от концентрации NH_4I в реакционной смеси

Как видно из рисунка, наблюдается монотонный рост темнового сопротивления R_T в тонкопленочных образцах PbS(I) при увеличении концентрации йодида аммония в реакционной среде от 0.2 до 7 МОм при 0.4 моль/л NH_4I . Зависимость вольтовой чувствительности пленок PbS(I) от содержания соли йодида аммония в реакционной ванне имеет экстремальный характер. Повышение концентрации NH_4I в реакционной смеси от 0 до 0.15 моль/л приводит к росту вольтовой чувствительности от 50 до 1800 мкВ. Дальнейшее повышение концентрации допанта в реакторе до 0.4 моль/л сопровождается снижением вольтовой чувствительности до 120 мкВ. Важно отметить, что нелегированные пленки PbS обладают весьма низкой фоточувствительностью, не превышающей 50–70 мкВ.

Химически осажденным пленкам PbS(I), полученным в настоящем исследовании, не требуются специальные технологические операции фотосенсибилизации (например, термообработка). В известной нам литературе не обнаружено описания такого

значительного сенсбилизирующего действия введенной добавки йодидной соли применительно к химически осажденным пленкам сульфида свинца.

Исследование эффекта Холла показало [182], что носителями заряда в нелегированном сульфиде свинца при 300 К являются электроны. В рамках однозонной модели была оценена их концентрация, которая составила $4.1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Параметры пленок PbS с различным содержанием йода: $n(p)$ - концентрация носителей заряда при комнатной температуре $T = 300 \text{ К}$, μ - подвижность носителей заряда

[NH ₄ I], моль/л	0	0.05	0.1	0.15	0.25
$n(p)$, см^{-3}	4.1×10^{17} (n)	2.4×10^{16} (n)	1.1×10^{16} (n)	0.7×10^{16} (p)	6.9×10^{17} (p)
μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	18.32	22.07	32.57	0.36	$2.9 \cdot 10^{-2}$

С введением в пленку йода и увеличением его содержания в слое примерно до 1.2 ат.% ([NH₄I] = 0.1 моль/л) происходит изменение типа проводимости на неустойчивый дырочный. При этом резко, более чем на порядок, снижается концентрация носителей заряда. При содержании йода около 2.7 ат.% концентрация носителей достигает минимума, составляя $0.7 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Затем она вновь повышается. Отметим, что измеренная нами минимальная концентрация носителей заряда близка к собственной для PbS согласно [199], и согласуется с экспериментальными данными ($2.4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$), полученными Сканлоном [200]. Как отмечено в [199] сульфид свинца с высокой концентрацией электронов не обладает заметной фотопроводимостью. Оптимальные результаты по фоточувствительности получаются, когда слой становится дырочным. Повышение фоточувствительности сопровождается увеличением сопротивления слоя [199], которое связано не столько с повышением сопротивления межкристаллитных барьеров, сколько с уменьшением числа свободных носителей.

На рис. 3.12 приведены графические зависимости концентрации (а) и подвижности носителей заряда от содержания йода в пленках при $T = 300 \text{ К}$. На рис. 3.12б на верхней оси абсцисс приведены средние значения размеров кристаллитов пленки d . Из результатов исследований следует, что введение донорной примеси йода в пленку PbS индуцирует образование в ней акцепторных вакансий свинца, приводящих к увеличению концентрации электронов, но только до определенного предела, после которого акцепторные вакансии начинают подавлять увеличение концентрации электронов, практически выравнивая концентрации обоих типов носителей заряда. Как было установлено из измерений постоянной Холла, подвижность носителей заряда вначале растет с увеличением содержания йода, достигая максимума $\mu = 32.57 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 1.2 ат.% йода

($[\text{NH}_4\text{I}] = 0.1$ моль/л) (рис. 3.12б). Очевидно, уменьшение размеров кристаллитов пленки d влияет на подвижность носителей заряда (рис. 3.12б), ограничивая среднюю длину свободного пробега. Кроме того, снижение подвижности носителей является закономерным результатом при переходе к дырочной проводимости.

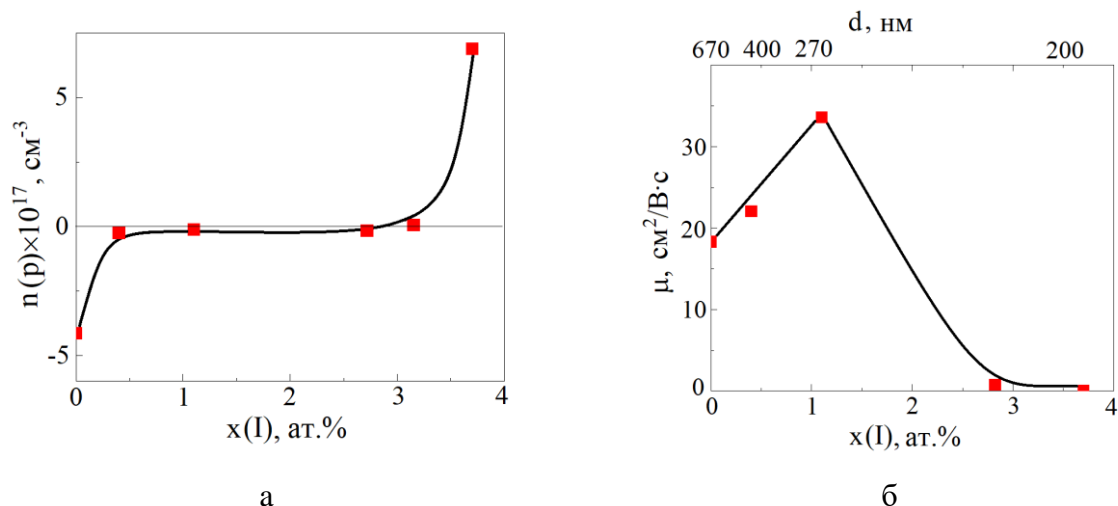


Рисунок 3.12 – Зависимости концентрации (а) и подвижности носителей заряда (б) от содержания йода в пленках и от размеров кристаллитов пленки d при $T = 300 \text{ K}$

Выявленные особенности фотоэлектрических свойств пленок PbS, допированных йодид-содержащей добавкой, предположительно связаны с изменением концентрации и типа основных носителей заряда в полупроводниковом слое. Как уже отмечалось выше, нелегированные осажденные пленки PbS имеют n -тип проводимости из-за избытка атомов свинца. Осаждение пленок PbS из растворов, содержащих NH_4I , изменяет тип их проводимости на “ p ”. Попробуем дать этому объяснение. Из литературы известно явление самокомпенсации, присущее халькогенидам свинца при их легировании галогенами [164, 174, 201]. Количественная интерпретация этого явления в настоящее время отсутствует. Вероятно, при легирующем действии галогенидов может проявляться отличающийся от описываемых в литературе механизм фотосенсибилизации. Однако, до настоящего времени применительно к химически осажденным пленкам PbS этот механизм не применялся, не рассматривалась также и его связь с фотоэлектрическими характеристиками. Полученные нами результаты по сенсibiliзирующему действию иодид-ионов находят наиболее убедительное объяснение именно с этих позиций. Авторы работы [164] при введении, например, в кристалл РbТе электроактивной примеси явление самокомпенсации объясняют значительным ростом концентрации собственных дефектов (например, вакансий свинца),

компенсирующих донорное действие вакансий примеси. В работах [174, 201] продемонстрирована глубокая компенсация PbSe на примере легирования его хлором.

В нашем случае самокомпенсационный механизм в пленках PbS при допировании их иодом реализуется, по-видимому, за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов “вакансия – примесь”. Иодид-ионы до достижения ими определенной концентрации в слое, учитывая исходный для нелегированных образцов PbS *n*-тип проводимости, будут занимать положения атомов замещения, ликвидируя имеющиеся вакансии сульфидной серы. Увеличение их концентрации будет сопровождаться, в том числе, внедрением в межузельное пространство и приводить к образованию в кристаллической фазе комплексов иодид-ионов со свинцом “Pb - I₂”, фактически создающих вакансию свинца. Ее образование объясняется наличием в комплексе двух анионов на один катион металла в отличие от ионного соотношения катионов и анионов в основной матрице. В результате допированные иодид-ионами пленки PbS приобретают *p*-тип проводимости при некотором избытке дырок. Вероятно, в этом случае происходит оптимизация концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое, обеспечивающая относительно высокие значения фотоответа [202].

Полученные, таким образом, результаты, показывают, что учёт дислокационной структуры (см. раздел 3.3), разориентированности зерен и концентрации носителей заряда является важной составляющей для оптимизации фотоэлектрических свойств тонкопленочного сульфида свинца.

На рис. 3.13 приведены относительные спектральные характеристики fotocувствительности пленок, полученных при содержании в растворе 0.15 (2) и 0.25 (3) моль/л NH₄I. По сравнению с нелегированным сульфидом свинца (1) обращает на себя внимание сдвиг в коротковолновую область максимума кривой спектральной чувствительности с 2.5 до 2.3 и 2.2 мкм соответственно и ее “правой” границы с 3.0 до 2.8 мкм с увеличением в растворе концентрации NH₄I [203].

Выявленные изменения спектральной характеристики являются следствием влияния вошедших в состав пленок широкозонных примесных фаз PbI₂ и PbOH₂, косвенным подтверждением присутствия которых является установленное содержание в пленках йода 2.7 и 3.4 ат.%, а также относительно слабая растворимость указанных соединений в водных средах.

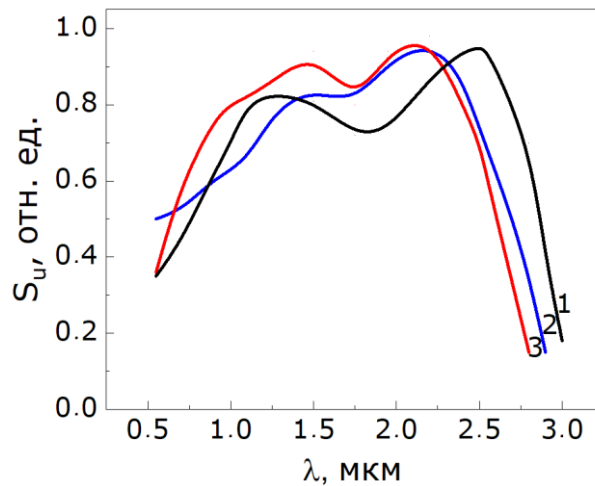


Рисунок 3.13 – Спектральные характеристики фоточувствительности пленок PbS, осажденных при введении в реакционную смесь NH₄I, моль/л: 0.00(1), 0.15 (2), 0.25 (3)

Измерение удельного сопротивления тонкоплёночных слоёв – один из важнейших этапов для определения их электрических свойств, а также для диагностики различных дефектов и неоднородностей в материале. Оно также важно при проектировании электронных устройств, так как позволяет определить, насколько хорошо материал будет проводить электрический ток и как он будет реагировать на различные внешние воздействия [182].

Температурные зависимости удельного сопротивления пленок PbS и PbS(I) размером 5×4 мм² с различным содержанием йода приведены на рис. 3.14а. Анализ зависимости удельного сопротивления от температуры указывает на интересные особенности. Увеличение удельного сопротивления с понижением температуры свидетельствует о наличии прыжкового механизма переноса носителей заряда в PbS и PbS(I) пленках.

Действительно, как видно из рис. 3.14б, в диапазоне высоких температур T= (350-170) К определяющим механизмом проводимости является прыжковый механизм, обусловленный термической делокализацией носителей заряда, при условии, что уровень Ферми находится в примесной зоне локализованных состояний легированного полупроводника [204,205]:

$$\rho = \exp\left(-\frac{E_0}{T}\right), \quad (3.6)$$

где E₀ - энергия ионизации примеси.

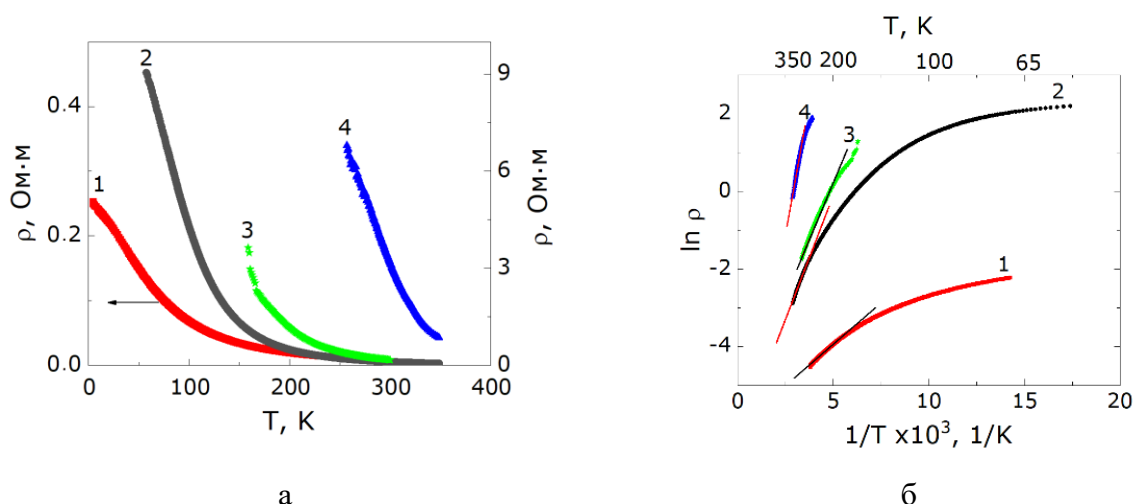


Рисунок 3.14 – Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и зависимость логарифма удельного сопротивления от обратной температуры (б) пленок PbS и PbS(I), содержащих NH₄I с концентрацией 0.05 моль/л (2), 0.1 моль/л (3), 0.25 моль/л (4)

Увеличение содержания йода в пленках приводит к увеличению энергии ионизации примеси, результаты которых представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Параметры пленок PbS с различным содержанием йода: ρ - удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре $T = 300$ К, E_0 - энергия ионизации примеси

[NH ₄ I], моль/л	0	0.05	0.1	0.25
ρ , Ом·м ($T = 300$ К)	0.011	0.116	0.175	3.134
E_0 , мэВ	37.2	102.1	100.1	222.5

При понижении температуры происходит изменение характера температурной зависимости удельного сопротивления и переход к прыжковой с переменной длиной прыжка. В интервале температур $T = (15-4.2)$ К для пленок PbS и в более высоком диапазоне температур для пленок с легированием йодом (рис. 3.15) зависимость $\rho(T)$ может быть достаточно хорошо описана для тонких пленок следующим образом:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.7)$$

где ρ_0 является предэкспоненциальным множителем, $T_0 \approx g_\mu a_B^3$ это характерная температура. Мы считаем, что g_μ , плотность состояний вблизи уровня Ферми $\mu \pm \varepsilon$, является константой, a_B это радиус Бора.

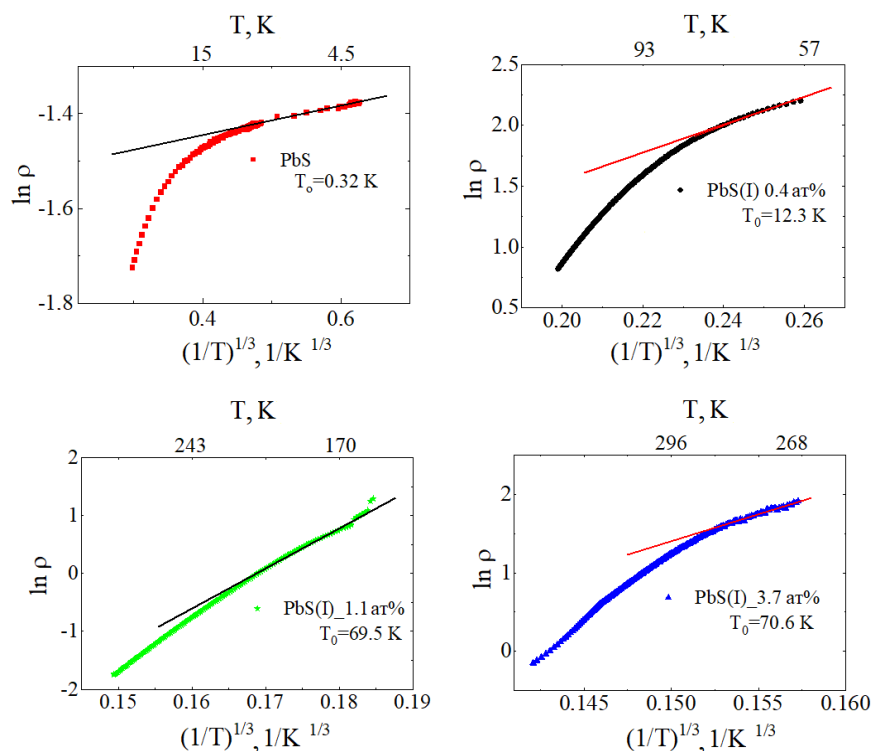


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость удельного сопротивления пленок при понижении температуры, описываемая уравнением (3.7)

Стоит отметить, что температурная зависимость удельного сопротивления в довольно широком диапазоне температур может подчиняться не активационному закону (non-activation law) (обратному закону Аррениуса [206]):

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \exp\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (3.8)$$

где T_0 - параметр, который был оценен ранее, и представлен на рис. 3.14.

Такое поведение, соответствующее соотношению (3.8), характерно для неупорядоченных материалов различной природы, включая поликристаллические пленки с различной ориентацией кристаллитов относительно подложки. Увеличение содержания йода в пленке приводит к изменению формы, ориентации кристаллитов и увеличению удельного сопротивления. Зависимости удельного сопротивления в координатах $\ln(1/\rho)$ от T показаны на рис. 3.16.

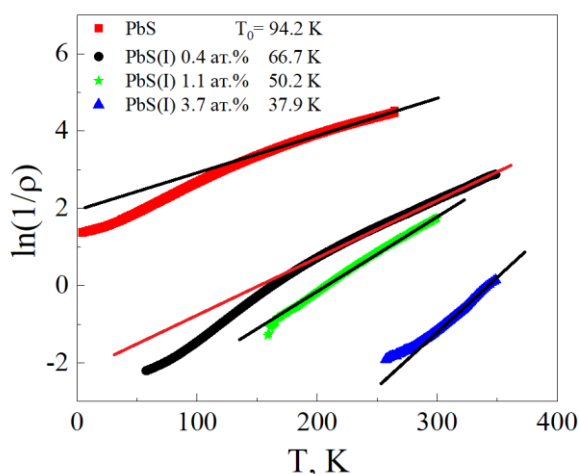


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости удельного сопротивления пленок PbS(I) в координатах $\ln(1/\rho)$ от T

Выводы по главе 3

1. Проведены термодинамические и кинетические исследования превращения соли свинца в сульфид в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы при варьировании концентрации NH_4I в растворе. За счет ингибирующего действия NH_4I установлено снижение эффективной константы скорости образования PbS с $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (в отсутствие добавки) до $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при 0.3 моль/л NH_4I в растворе.

2. Химическим осаждением в цитратно-аммиачной реакционной системе на предметном стекле в присутствии йодида аммония при температуре 353 K в течение 90 минут синтезированы тонкие пленки сульфида свинца толщиной до ~ 610 нм с хорошей адгезией к подложке.

3. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что введение в реакционную смесь NH_4I приводит к изменению формы зерен и уменьшению их размеров с увеличением доли наночастиц до 17 %. По данным элементного анализа осажденные в течение 90 мин слои содержат 48.5-51.7 ат.% свинца, 47.4-47.9 ат.% серы и до 3.7 ат.% йода.

4. Атомно-силовой микроскопией показано, что увеличение концентрации NH_4I в растворе до 0.25 моль/л приводит к 3-х кратному уменьшению максимальной высоты профиля и шероховатости пленок. Фрактальность поверхности легированных йодом слоев PbS находится в пределах от 2.04 ± 0.07 до 2.14 ± 0.09 , что соответствуют процессу их формирования по механизму кластер-кластерной агрегации (ССА) при броуновском движении.

5. На спектрах комбинационного рассеяния пленок PbS(I) в области частот колебаний $50 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ обнаружены линии 102, 115 и 227 cm^{-1} , принадлежащие PbI_2 . С

увеличением добавки NH_4I в растворе происходит уменьшение относительной интенсивности пиков излучения со снижением доли кристаллической фазы.

6. По результатам рентгеновских исследований для всех легированных йодом пленок PbS(I) присутствует набор дифракционных отражений, характерный для кубической решетки типа NaCl ($B1$). Полнопрофильным анализом рентгенограмм с использованием компьютерного моделирования в программе FullProf и “модифицированного” уравнения Уильямсона–Холла рассчитаны основные структурные характеристики пленок (параметр кристаллической решетки, текстурированность, среднее количество микродеформации, область когерентного рассеяния).

7. Проведены исследования оптических свойств тонкопленочных слоев PbS(I) . Введение в реакционную смесь йодида аммония приводит к сдвигу края поглощения в высокоэнергетическую область и появлению перед краем фундаментального поглощения дополнительной (примесной) полосы. Для пленок, полученных в присутствии 0.05 и 0.15 моль/л NH_4I , полоса находится при 0.3 эВ, при увеличении добавки полоса сдвигается в сторону больших энергий до 0.5 эВ. Определено, что введение йодистого аммония увеличивает ширину запрещенной зоны ~1.5 раза.

8. Осажденные в присутствии NH_4I пленки PbS не требуют дополнительных операций фотосенсибилизации и отличаются относительно высокой вольтовой чувствительностью (до 1800 мкВ). Исследование эффекта Холла для допированных йодом поликристаллических пленок сульфида свинца показали, что в зависимости от содержания допанта в слое изменяется как тип носителей заряда, так и их концентрация. Увеличение содержания йодида аммония в реакционной смеси приводит к изменению типа проводимости с “ n ” на “ p ”. Пленки PbS(I) , характеризующиеся высоким фотооткликом, могут быть рекомендованы для использования в производстве инфракрасных датчиков. Разнообразие типов проводимости (переход с “ n ” на “ p ”) представленных в работе пленок открывает перспективы для создания гетероструктур в процессе изготовления солнечных элементов.

9. Увеличение добавки йодида аммония в реакционную смесь приводит к сдвигу максимума и “правой” границы фотоответа спектральных характеристик пленок в коротковолновую область спектра на 0.2-0.3 мкм, что является следствием влияния присутствующих в пленках йодид- и кислородсодержащих широкозонных фаз.

Глава 4. МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК PbS(I), ЛЕГИРОВАННЫХ Co²⁺(Ni²⁺)

Одним из важнейших направлений развития современного полупроводникового материаловедения является возможность модификации электронных и оптических свойств узкозонного PbS, представителя полупроводниковых соединений группы A^{IV}B^{VI}. Этот эффект может быть достигнут двумя путями: переводом полупроводника в дисперсное состояние либо путем легирования различными примесями, что обеспечит сульфиду свинца потенциальные преимущества в различных приложениях, включая ИК-детекторы, преобразователи солнечной энергии, химические сенсоры, транзисторы и биовизуализацию (биосенсоры и биомаркеры). Стоит отметить, что природа и концентрация легирующей примеси могут оказать существенное влияние на размер, форму и ориентацию зерен, формирующих сульфид свинца. Легирующие примеси могут играть роль как доноров, так и акцепторов и приводить к изменениям зонной структуры и появлению дополнительных примесных уровней [163], открывая тем самым новые возможности управления электрофизическими и функциональными свойствами сульфида свинца, исключая дополнительный процесс сенсibilизации.

В предыдущей главе представлены результаты влияния на морфологические, структурные, электрофизические и функциональные свойства тонкопленочного сульфида свинца легирующей примеси в виде донора, роль которого выполняла анионосодержащая компонента (йод) соли NH₄I, замещая серу, либо внедряясь в кристаллическую решетку базовой матрицы PbS. Результаты наших исследований показали, что вводимый йодид аммония активно влияет на процесс химического осаждения пленок, в частности снижает скорость образования сульфида свинца.

В качестве акцептора могут выступать переходные металлы, то есть элементы побочных подгрупп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, в атомах которых появляются электроны на *d*-орбиталях. Кобальт и никель относятся к переходным элементам VIII группы, структура внешних электронных оболочек которых может быть записана как 3d⁷4s² и 3d⁸4s², указывая на возможность участия в образовании химических связей помимо двух электронов внешнего слоя еще и электронов предыдущего недостроенного *d*-слоя. Обладая превосходными электрическими характеристиками и уникальным распределением электронных состояний, введение атомов переходных металлов (Co и Ni) позволяет варьировать концентрацию носителей заряда в полупроводниках, в частности, сульфида свинца [207].

Прежде чем перейти к обсуждению в настоящей работе особенностей состава, структуры и свойств тонкопленочного сульфида свинца, легирование которого выполнено как кобальтом, так и никелем, проведем анализ публикаций, касающихся этого вопроса. А. Ekinci и С. Rajeshree с соавторами сообщают об успешном повышении производительности солнечных элементов на основе тонких пленок PbS, легированных ионами либо Co^{2+} [5], либо Ni^{2+} [6] при химическом осаждении путем введения солей этих металлов в реакционную смесь. Результаты исследования показали, что благодаря добавлению примеси кобальта фотоэлектрическая эффективность достигает значений 2.49% [5], а никеля до 2.27% [6] по сравнению с химически чистым PbS (2.02%), указывая на возможность использования этих плёнок в различных оптоэлектронных устройствах, а также в качестве солнцезащитных покрытий.

Большинством исследователей отмечается зависимость размера зерен, формирующих тонкопленочный PbS, от содержания легирующей добавки, в частности кобальта или никеля: чем выше степень легирования, тем меньше размер кристаллитов, тем больше значение ширины запрещенной зоны [5,6 208-212]. Так, в работе [208] исследовано влияние ионов Co^{2+} на структурные и оптические характеристики пленок PbS при легировании в процессе химического осаждения. Авторы исследования обнаружили, что после добавления легирующей примеси (соли кобальта) в реакционную смесь размер зерен PbS уменьшается с 29.7 до 15.7 нм, а ширина запрещенной зоны увеличивается с 1.66 до 1.92 эВ. Исследованиями S. Ravishankar и др. [209] показано, что ширина запрещенной зоны тонких пленок PbS, легированных кобальтом, увеличивается с 2.24 до 2.46 эВ. С повышением содержания кобальта наряду с ростом оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ в интервале от 0.8 до 1.5 эВ F.G. Hone с соавторами [210] установлено увеличение энергии активации примеси от 0.587 до 0.976 эВ, рассчитанной на основе температурной зависимости электропроводности полупроводника, определяемой концентрацией и подвижностью носителей заряда.

О модификации структурных и оптических свойств сульфида свинца за счет легирования никелем в процессе химического осаждения сообщается в работах [6,211,212]. Введение никеля в пленку PbS способствует появлению примесных полос в спектрах оптического поглощения и значительному увеличению оптической ширины запрещенной зоны до 2.1-3.8 эВ [211]. Повышение ширины запрещенной зоны с 1.89 до 1.94 эВ объясняется уменьшением размера частиц от 22.85 до 22.19 нм в составе пленки PbS, легированной никелем в процессе химического осаждения [6]. Аналогично авторы публикации [212] повышение ширины запрещенной зоны с 1.4 до 2.4 эВ эВ пленок PbS связывают с размерным эффектом, возникающим при введении соли никеля в реактор.

Таким образом, в рассмотренных работах приводятся сведения об увеличении ширины запрещенной зоны с повышением содержания кобальта или никеля в пленках PbS. Однако оптическими исследованиями тонких пленок PbS, легированных Ni в процессе спрей-пиролиза, обнаружен противоположный эффект, т.е. с повышением концентрации никеля в пленке до 8 ат.% уменьшается ширина оптической запрещенной зоны от 2.26 до 2.06 эВ и повышается их прозрачность, что делает их пригодными, по мнению [213], для оптоэлектронных применений, особенно для преобразователей солнечной энергии.

При анализе эволюции свойств важным моментом, на который следует обратить внимание, является место положения переходного элемента в кристаллической решетке пленок сульфида свинца. В ряде работ исследователи полагают, что в результате введения легирующих примесей в виде катионов (Co^{2+} , Ni^{2+}) в PbS образуются твердые растворы замещения [6,210,213]. Однако возможно нахождение легирующих катионов обсуждаемых переходных металлов не только в позиции свинца, но и в междоузлии кристаллической решетки сульфида свинца [208,209,211]. Как сообщается в монографии [214], что если разница между радиусами ионов металлов не превышает 15%, то возможно образование твердых растворов замещения, а если радиусы ионов существенно различаются по размерам или электронной структуре, возможно внедрение атомов одного элемента в междоузлия решетки, образованной другим элементом.

Серьезных работ, доказывающих образование твердых растворов замещения в системах PbS - CoS и PbS – NiS или внедрения легирующего элемента в матрицу сульфида свинца на основе рентгеноструктурного анализа, не обнаружено. В работе [6] отмечается лишь сдвиг 2θ с 26.0 до 26.23 на рентгенограмме тонкой пленки PbS:Ni(3%) по сравнению с PbS, однако параметры кристаллической решетки не рассчитаны, содержание никеля x в составе приведенного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}$ не определено, лишь EDX анализом установлено до 1.7 ат.% никеля.

Joshi R.K. [215] сообщается о получении пленок $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($0.15 \leq x \leq 0.35$) химическим осаждением при температуре, равной 30°C, и $\text{pH} = 9.5$, хотя известно [1], что для разложения халькогенизатора (тиомочевины) необходима более щелочная среда ($\text{pH} \geq 10.5$). Непонятно, по какому принципу определен состав этих пленок. В статье не приведены рентгенограммы, упоминается лишь об уменьшении среднего размера зерен от 28 до 15 нм с увеличением концентрации кобальта x в составе $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$. Предложенная авторами модель, согласно которой большая разница в произведениях растворимости двух бинарных соединений PbS ($\text{pIP} = 26.6$) и CoS ($\text{pIP} = 24.7$), приводит к значительной зависимости размера зерен тройных пленок от состава бинарных компонентов. Однако, отсутствуют доказательства применимости этой модели к другим халькогенидным системам.

Исследователями [216] полученные рентгенограммы использованы лишь для определения размера зерен в пленках, обозначенных как PbSCo10, PbSCo20, PbSCo30 (цифры – это количество мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в реакторе). По мнению авторов этой публикации, получено уникальное интерметаллическое соединение $\text{Pb}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}$, ширина запрещенной зоны которого увеличилась с 0.41 (PbS) до $\sim 1.2\text{-}2.2$ эВ за счет уменьшения размера зерен с 28 до 13 нм. Однако вызывает сомнение возможность получения твердых растворов тонкопленочного соединения $\text{Pb}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}$, в реакционной смеси, содержащей 0.01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_3)_2$, 0.1 М KOH, 1.2 М NH_4NO_3 , 0.125 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 0.1 М $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. Если полагать, что в качестве комплексообразующих агентов выступают гидроксид-ионы OH^- для ионов Pb^{2+} ($\text{p}k_1 = 6.9$; $\text{p}k_2 = 10.8$; $\text{p}k_3 = 13.3$; $\text{p}k_4 = 15.3$) и ионов Co^{2+} ($\text{p}k_1 = 4.35$; $\text{p}k_2 = 9.2$; $\text{p}k_3 = 10.5$), то концентрации гидроксида калия недостаточно для образования прочных комплексных форм для обоих металлов. Нельзя забывать еще и тот факт, что в щелочной среде соль кобальта гидролизуеться с образованием гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$, который в процессе синтеза может входить в состав пленки. Поэтому важным фактором получения пленок, не содержащих примесь гидроксида кобальта, является создаваемый в реакционной смеси лигандный фон для ионов кобальта, особенно в условиях в 12.5-кратного превышения содержания соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ по сравнению с концентрацией соли $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. При аттестации полученных пленок PbSCo10, PbSCo20, PbSCo30 рентгеновской дифракцией количественная оценка характеристик кристаллической решетки не проведена, поэтому состав твердого раствора не установлен. ИК спектроскопией на поверхности пленок идентифицированы лишь группы CO_3^{2-} и COO^- , а на КР спектрах отмечены пики частотах 148, 192, 201, 281, 442 см^{-1} без пояснения, каким соединениям они принадлежат.

Представленные в кратком обзоре данные свидетельствуют о том, что легирование ионами переходных металлов (Co^{2+} и Ni^{2+}) либо формирование твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}$ (Me – Co, Ni) предоставляют широкие возможности для управления электронными, оптическими и функциональными свойствами благодаря размерному эффектам. Однако анализ научной литературы показывает ограниченность и неоднозначность имеющихся сведений, а общим недостатком научных исследований является отсутствие доказательств внедрения легирующей добавки в пленку PbS либо совместного осаждения сульфидов свинца и кобальта (никеля) с образованием твердых растворов замещения в системах PbS - CoS и PbS – NiS. К тому же стоит отметить недостаточную глубину проработки в установлении взаимосвязи между составом, структурой и особенностями оптических и функциональных свойств этих соединений.

Для обсуждения процессов образования халькогенидов металлов и выбора состава реакционной смеси на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ используются принципы химической термодинамики и кинетики. В результате исследователями кафедры на основе анализа ионных равновесий в соответствующих системах, включающих соли Pb и Me, лиганды, щелочной агент и тиомочевину, осуществлен предварительный выбор pH, исходные концентрации компонентов и реализован процесс химического осаждения пленок твердых растворов $Me_xPb_{1-x}S$ (Me – Ag, Cu, Cd, Zn) с требуемыми функциональными свойствами [1, 91-95,114].

Поэтому, на наш взгляд, наиболее перспективным методом получения желаемых свойств у пленок PbS при легировании переходными металлами служит химическое осаждение, позволяющее прогнозировать образование твердых фаз сульфидов металлов по методике, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии [1], а знание особенностей зародышеобразования и механизма роста пленок при осаждении тиомочевинной [217] обеспечит выбор оптимального состава реакционной смеси в системах PbS - CoS и PbS - NiS.

Тем более, что ранее [218-222] химическим осаждением были получены пленки твердых растворов замещения $Ag_xPb_{1-x}S_{1-\delta}$, $Pb_{1-x}Cu_xS_{1-\delta}$, $Cu_xPb_{1-x}S$, $Cd_xPb_{1-x}S$ и $Zn_xPb_{1-x}S$ на основе анализа ионных равновесий в соответствующих реакционных системах и предварительных экспериментов, позволивших определить оптимальные составы и условия проведения процесса.

Значительный интерес представляет одновременное легирование донором (переходным металлом) и акцептором (йодом), зарекомендовавшим себя ранее в качестве высокоэффективного сенсibilизатора [56,182]. Достоверность полученных сведений о составе, структуре, электрофизических и функциональных свойствах полученных пленок обеспечит комплекс взаимодополняющих современных методов исследования.

Поэтому в настоящей главе представлены результаты анализа ионных равновесий с определением граничных условий совместного образования твердых фаз PbS(CoS) и PbS(NiS), а также комплексные исследования топологии, состава, структуры, электрофизических и фотоэлектрических характеристик с установлением физико-химических закономерностей формирования тонкопленочных слоёв PbS, химически осажденных из аммиачно-цитратной реакционной смеси в присутствии как акцептора (Co^{2+} , Ni^{2+}), так и в комбинации с донором (I^-).

4.1 Анализ ионных равновесий и определение граничных условий образования твердых фаз PbS(Co) и PbS(Ni) или Pb(Co)S и Pb(Ni)S

Как известно [1], для обсуждения возможности процесса образования сульфидов металлов необходимо установить начальный состав реакционной смеси. Предварительно совместное химическое осаждения сульфидов свинца PbS и переходного металла MeS (Me - Ni, Co) в щелочной среде запишем следующими химическими реакциями при легировании PbS



образовании твердого раствора замещения $\text{Me}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$



где L_1 и L_2 – лиганды для ионов Co^{2+} (Ni^{2+}) и свинца Pb^{2+} соответственно.

Путем введения в реакционную смесь различных по силе и природе лигандов можно влиять на количество свободных ионов металла в водной среде, что дает возможность управлять скоростью и механизмом процесса осаждения.

В изучаемой системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CoCl}_2$ (NiCl_2) – $\text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{I} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » при проведении расчета ионных равновесий кобальт и никель способны образовать аммиачные комплексы: CoNH_3^{2+} ($\text{pk}_1=1.99$), $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ($\text{pk}_2=3.5$), $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ($\text{pk}_3=4.43$), $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\text{pk}_4=5.07$), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ($\text{pk}_5=5.13$), $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($\text{pk}_6=4.39$), NiNH_3^{2+} ($\text{pk}_1=2.67$), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ($\text{pk}_2=4.79$), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ($\text{pk}_3=6.4$), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\text{pk}_4=7.47$), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ($\text{pk}_5=8.1$), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($\text{pk}_6=8.01$) и гидроксокомплексы CoOH^+ ($\text{pk}_7=4.35$), $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($\text{pk}_8=9.2$), $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ ($\text{pk}_9=10.5$), NiOH^+ ($\text{pk}_7=4.14$), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($\text{pk}_8=9$), $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ ($\text{pk}_9=12$), а также цитратные комплексы CoCit^- ($\text{pk}_{10}=5$), а NiCit^- ($\text{pk}_{10}=5.4$) [34].

По аналогии с предложенным в разделе 2.1 долю активных, т.е. незакомплексованных ионов кобальта (никеля) $\alpha_{\text{Co}^{2+}}$ ($\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$), способных вступить в химическую реакцию с сульфид-ионами, оценивали по выражению (2.4). Расчет долевых концентраций комплексных форм ионов кобальта (никеля) с присутствующими в растворе лигандами проведен путем подстановки в числитель вместо концентрации кобальта (никеля) $[\text{Co}^{2+}]$ ($[\text{Ni}^{2+}]$) концентрации соответствующего комплекса обсуждаемого переходного металлов CoL_x^{n+} (NiL_x^{n+}). В результате этих расчетов были построены графические зависимости долевых концентрации комплексных форм кобальта (а) и никеля (б) в зависимости от величины рН и концентрации соли соответствующего переходного металла (рис. 4.1).

Из полученных диаграмм распределения долевых концентраций комплексных форм кобальта и никеля видно, что для обеих систем преобладают комплексы кобальта

($\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$) в области от 6.0 до ~12.7 (рис. 4.1а) и никеля $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ и $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (рис. 4.1б) в области от 6.0 до ~13.0, причем доля гексааммиакатных комплексов достигает соответственно 0.5 и 0.75 соответственно. Как видно из рис. 2.1, преобладающим комплексным соединением свинца в области pH от 9.5 до 11.5 является $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$. При $\text{pH} > 11.5$ и 12.7 резко возрастают долевые концентрации гидроксокомплексов $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ (рис.2.1) и $\text{Co}(\text{OH})_3^-$, приближаясь к 1 и 0.95 соответственно.

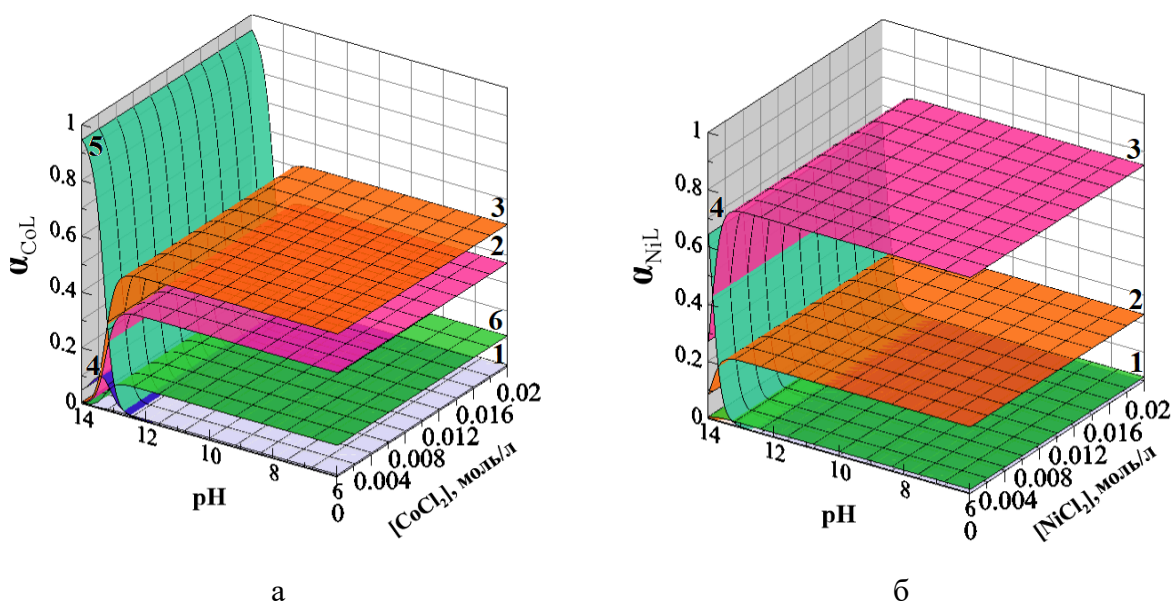


Рисунок 4.1 – Диаграммы распределения долевых концентраций комплексных форм кобальта (а) и никеля (б) в зависимости от pH и концентрации хлорида соответствующего переходного металла в системе « $\text{CoCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{I} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » (а): Co^{2+} (1), $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ (2), $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (3), $\text{Co}(\text{OH})_2$ (4), $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ (5), $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (6) и в системе « $\text{NiCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{I} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » (б): Ni^{2+} (1), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ (2), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (3), $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ (4)

Для определения минимальной концентрации соли свинца и кобальта или никеля $C_{\text{н}}$, при которой будет происходить образование твердых фаз PbS , CoS и NiS , а также концентрационных областей их осаждения в исследуемых системах использовали выражение (2.5), а примесных фаз – гидроксидов металлов $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ проводили по уравнению (2.6). Для расчетов были использованы справочные значения произведений растворимости сульфидов и гидроксидов металлов ($\text{pPP}_{\text{CoS}} = 24.7$, $\text{pPP}_{\text{NiS}} = 25.7$, $\text{pPP}_{\text{Co}(\text{OH})_2} = 14.2$ и $\text{pPP}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 14.7$ [34]), σ – удельная поверхностная энергия сульфида металла (поверхностное натяжение), $\sigma = 1.0 \text{ Дж/м}^2$ [101]; расчетные значения мольных объемов синтезируемых сульфидов переходных металлов ($V_{\text{M}(\text{CoS})} = 1.65 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$, $V_{\text{M}(\text{NiS})} = 1.71 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$), а начальная концентрация тиомочевины $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{н}}$,

равная 0.58 моль/л выбрана на основе предварительных экспериментов по получению PbS и PbS(I).

Результаты расчетов потенциальных областей образования PbS, CoS, Pb(OH)₂ и Co(OH)₂ в реакционной системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃Cit – CoCl₂ – NH₄I – NH₄OH – N₂H₄CS», а также PbS, NiS, Pb(OH)₂ и Ni(OH)₂ в «Pb(CH₃COO)₂– Na₃Cit – NiCl₂– NH₄I – NH₄OH – N₂H₄CS» в виде трехмерных координат $pC_{\text{н}} = f(\text{pH}, \text{Na}_3\text{Cit})$, $pC_{\text{н}} = f(\text{pH}, \text{NH}_4\text{OH})$, $pC_{\text{н}} = f(\text{pH}, \text{N}_2\text{H}_4\text{CS})$ приведены соответственно на рис. 4.2 и 4.3.

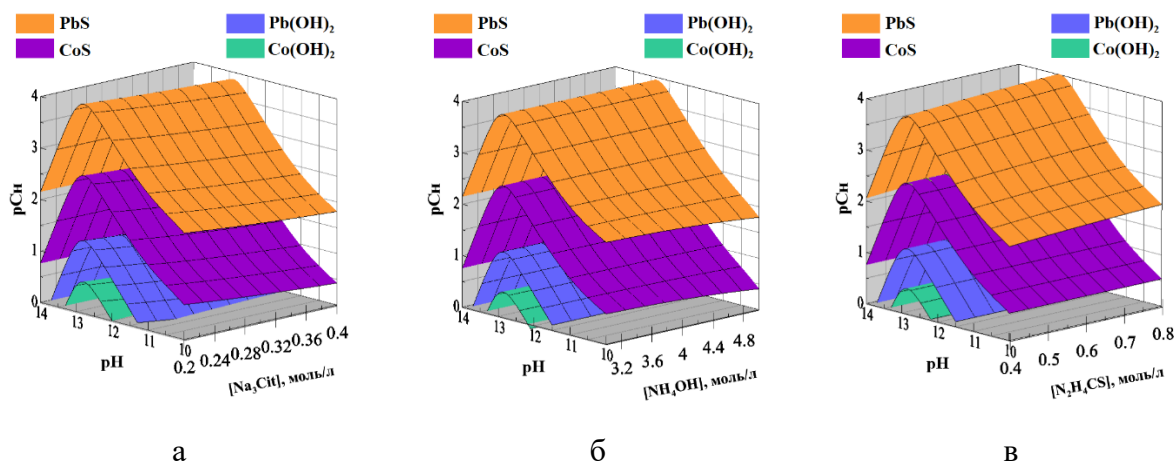


Рисунок 4.2 – Граничные условия образования труднорастворимых фаз PbS, CoS, Pb(OH)₂, Co(OH)₂ в системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃Cit – CoCl₂ – NH₄OH – NH₄I – N₂H₄CS» при изменении pH (а,б,в) и концентрации цитрата натрия (а), водного раствора аммиака (б) и тиомочевины (в). Расчет выполнен при [N₂H₄CS]_н = 0.58 моль/л (а, б), [Na₃C₆H₅O₇] = 0.3 моль/л (б, в), [NH₄OH] = 4.0 моль/л (а, в) и температуре T = 298 К

Прогнозируемые расчетом области осаждения твердых фаз PbS, CoS, а также Pb(OH)₂, Co(OH)₂ с учетом совместного присутствия солей Pb(CH₃COO)₂ и CoCl₂ показаны на рис. 4.2. Концентрационные области, заключенные между поверхностями, отвечающими образованию PbS (оранжевая) и CoS (фиолетовая) в щелочной среде при pH = 10–14, соответствуют прогнозируемому образованию одной твердой фазы PbS (рис. 4.2). Ниже концентрационной поверхности, соответствующей CoS, возможно совместное образование сульфидов свинца и кобальта с теоретической вероятностью формирования твердого раствора замещения Co_xPb_{1-x}S, а ниже плоскости Pb(OH)₂ (синяя) при концентрациях соли свинца больше 0.035 моль/л (pC_н = 1.46) возможно вхождение примесной фазы гидроксида свинца в состав основной. В диапазоне pH от 12.1 до 13.3 существует вероятность появления в пленке примесной фазы Co(OH)₂ (бирюзовая).

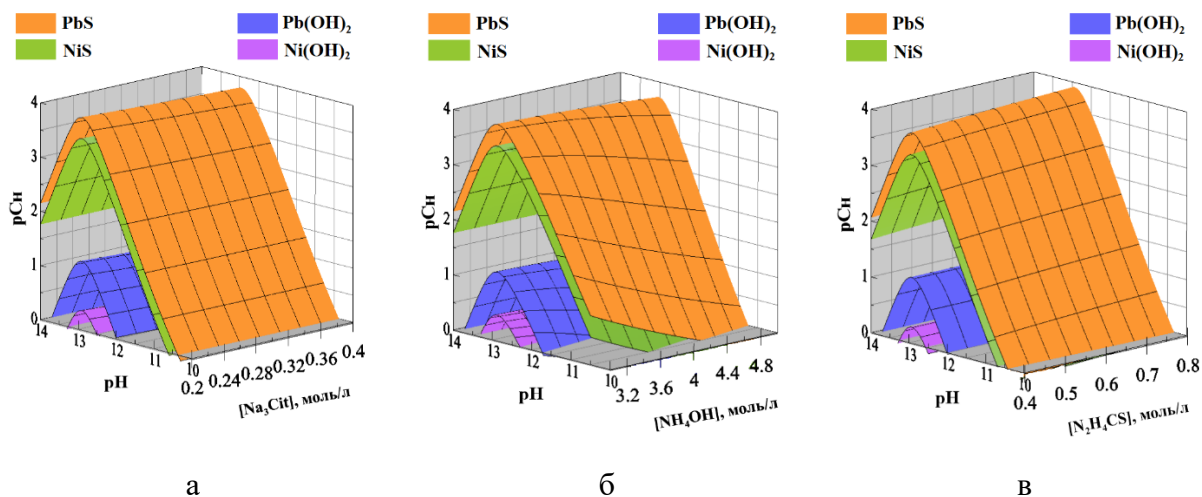


Рисунок 4.3 – Граничные условия образования труднорастворимых фаз PbS, NiS, Pb(OH)₂, Ni(OH)₂ в системе «Pb(CH₃COO)₂ – Na₃Cit – NiCl₂ – NH₄OH – NH₄I – N₂H₄CS» при изменении pH (а,б,в), концентрации цитрата натрия (а), аммиака (б), тиомочевины (в). Расчет выполнен при [N₂H₄CS]_н = 0.58 моль/л (а, б), [Na₃C₆H₅O₇] = 0.3 моль/л (б, в), [NH₄OH] = 4.0 моль/л (а, в) и температуре T = 298 К

В диапазоне pH от 10.2 до 14.0 между концентрационными поверхностями, ответственными за образование твердых фаз PbS (оранжевая) и NiS (зеленая), возможно образование индивидуального сульфида свинца. Ниже концентрационной поверхности, соответствующей NiS, как и в предыдущем случае, существует вероятность формирования твердого раствора Ni_xPb_{1-x}S. В интервале pH от 12 до 13.5 возможно вхождение примесных соединений Pb(OH)₂ (синяя) и Ni(OH)₂ (сиреневая) в состав основной формируемой фазы на основе сульфидов свинца и никеля.

Как видно из рис. 4.2 и 4.3, область образования твердой фазы индивидуального сульфида свинца в случае введения соли кобальта в реакционную смесь значительно больше, чем соли никеля. За счет этого следует обратить внимание, что область совместного осаждения PbS и NiS примерно в 2 раза превышает аналогичную область образования PbS и CoS. Это обусловлено способностью аммиака связывать никель в более прочные комплексы (Ni(NH₃)₄²⁺ (pk=7.47), Ni(NH₃)₅²⁺ (pk=8.1) и Ni(NH₃)₆²⁺ (pk=8.01)) по сравнению со слабыми аммиачными комплексами кобальта Co(NH₃)₅²⁺ (pk=5.13) и Co(NH₃)₆²⁺ (pk=4.39). Полученные расчеты позволяют предположить, что содержание никеля в пленке сульфида свинца возможно будет превалировать над содержанием кобальта.

Таким образом, применение анализа ионных равновесий с использованием справочных констант нестойкости комплексных форм свинца и переходных металлов (Co,

Ni), произведений растворимости основных и примесных фаз, задаваясь исходной концентрацией халькогенизатора, позволило прогнозировать состав реакционной смеси для химического соосаждения твердых фаз PbS и CoS, а также PbS и NiS как в порошкообразном, так и тонкопленочном состоянии, но для установления оптимальных условий и состава реакционной смеси для получения тонкопленочных соединений Pb(Co)S и Pb(Ni)S либо твердых растворов замещения $\text{Co}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и $\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ требуется проведение предварительных экспериментов по химическому соосаждению PbS и CoS, PbS и NiS.

4.2 Предварительные эксперименты по химическому осаждению пленок PbS(I), легированных кобальтом

Публикации [5,6,208-213,215,216], а также исследования кафедры физической и коллоидной химии [218-222] по легированию пленок сульфида свинца и получению твердых растворов на его основе свидетельствуют о том, что для их формирования при химическом осаждении используются не только отличающиеся по составу реакционные смеси, но и концентрациям солей свинца и допанта. Поэтому предварительные исследования по получению трехкомпонентных соединений Pb(Co)S либо твердых растворов замещения $\text{Co}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в тонкопленочном состоянии были проведены из аммиачно-цитратной реакционной смеси, состав которой определен на основе термодинамического подхода, выполненного выше, т.е. 0.04 моль/л $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.3 моль/л $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 4.0 моль/л NH_4OH , 0.58 моль/л $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ и концентрации соли CoCl_2 в достаточно широком интервале от 0.008 до 0.16 моль/л [223]. В главе 3 нами было показано, что пленки сульфида свинца, осажденные в присутствии 0.05-0.30 М NH_4I , отличались относительно высокой вольт-ваттной чувствительностью к ИК-излучению без проведения специальной операции фотосенсибилизации [56].

Известно, что наиболее благоприятное для гидролитического разложения тиомочевины значение pH находится в интервале 11.8–12.2 [1], поэтому выбор концентрации NH_4I , равной 0.15 моль/л, сделан на основе зависимости pH реакционной смеси от концентрации NH_4I , приведенной во вставке рис.3.1б, и предположения, что фоточувствительность при использовании комбинированной добавки, содержащей помимо упомянутых концентраций соли кобальта еще и фиксированной концентрации анионной добавки, равной 0.15 моль/л NH_4I , может обеспечить более высокие функциональные свойства пленок PbS(I,Co). В результате при температуре 353 К и длительности процесса 1.5 и 3 часа получены пленки PbS(I,Co) серого цвета с хорошей адгезией к стеклянной подложке. При химическом осаждении в течение 1.5 часа повышение содержания соли хлорида кобальта в реакторе до 0.12 моль/л приводит к резкому снижению толщины

полупроводникового слоя от 325 и до 210 нм. При более длительном синтезе (3 часа) в интервале концентраций 0.04-0.12 моль/л CoCl_2 толщина сформированной пленки практически не меняется, составляя ~ 325 нм, а при повышении содержания соли кобальта до 0.16 моль/л снижается до 250 нм. Это связано с перераспределением сульфида кобальта в объем реактора в виде осадка из-за более интенсивного зародышеобразования в присутствии высокого содержания соли кобальта в растворе и слабой его закомплексованности.

Эволюцию микроизображений пленок PbS(I) и PbS(I, Co) и гистограммы распределения в них частиц по размерам при повышении содержания CoCl_2 в реакторе в пределах 0.008 – 0.016 моль/л при осаждения в течение 1.5 часа, а при 3-часовом синтезе при 0.08 и 0.12 моль/л иллюстрирует рис. 4.4.

Пленка сульфида свинца, легированная йодом PbS(I) , представляет достаточно однородную микроструктуру со средним размером зерен 100-200 нм ($\sim 70\%$) и $\sim 17\%$ частиц нанодиапазона. Анализируя влияние на процесс содержания CoCl_2 в реакционной смеси, стоит заметить, что повышение концентрации CoCl_2 в реакторе при длительности осаждения 1.5 часа формируются зерна в достаточно широком размерном интервале – 100-400 нм, доля которых растет от 75 (0.008 моль/л) до 88% (0.016 моль/л). Увеличение длительности процесса до 3 часов сопровождается повышением однородности частиц PbS(I, Co) в том же концентрационном диапазоне соли кобальта. Диапазон их размеров сужается до 100-250 нм (75-78%). Доля наночастиц увеличивается при осаждении в течение 1.5 часа с 1-8 % до 12-15% при трехчасовом синтезе.

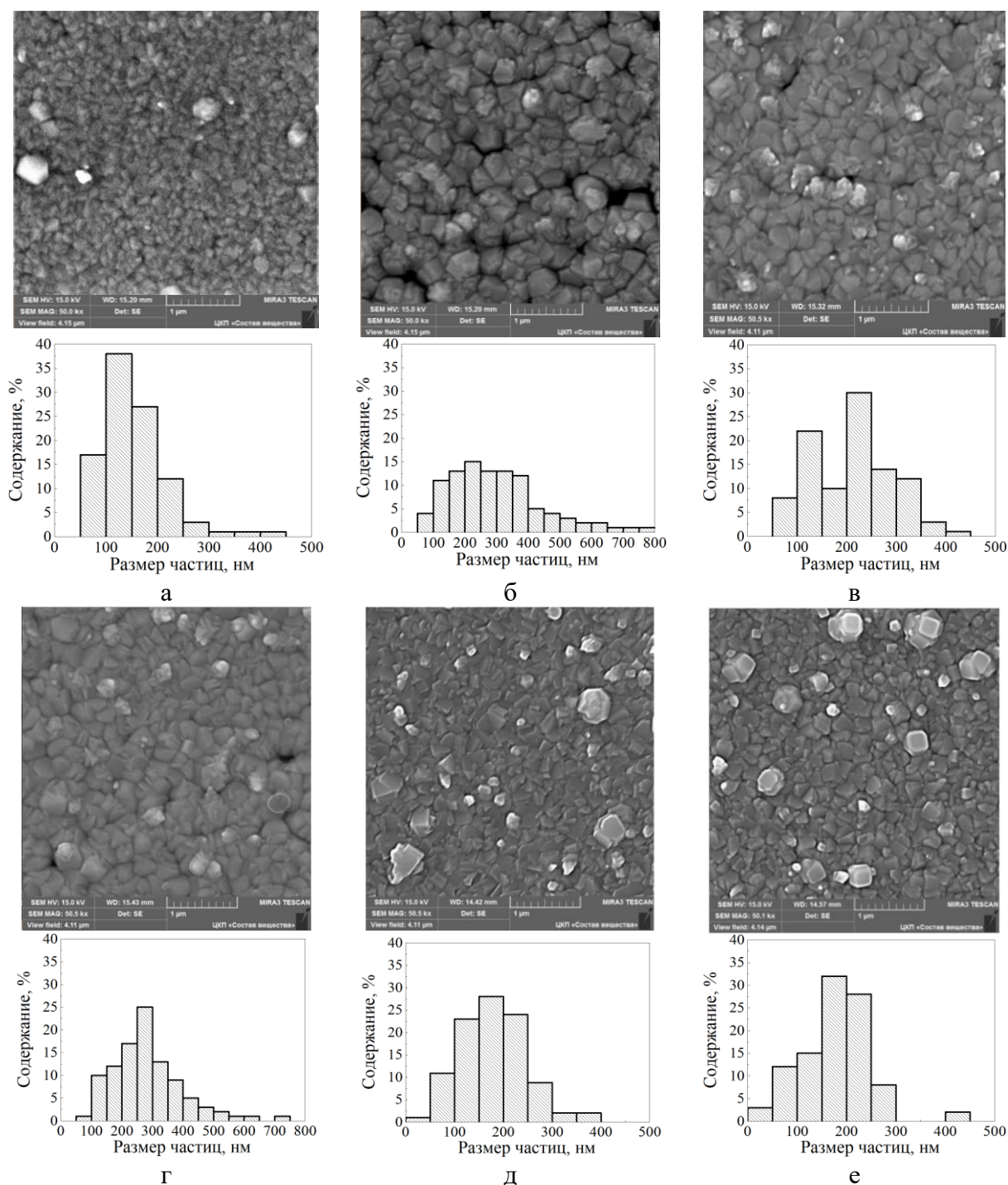


Рисунок 4.4 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS(I) (а), PbS(I, Co), осажденных реакционной ванны, содержащей CoCl_2 , моль/л: 0.008 (б), 0.012 (в), 0.016 (г), 0.08 (д), 0.12 (е), и гистограммы распределения в них частиц по размерам. Длительность синтеза пленок (а, б, в, г) и (д, е) составила 1.5 и 3 часов соответственно

Таким образом, видно, что в результате введения в реакционную ванну хлорида кобальта (II) происходит формирование более однородной микроструктуры пленки PbS(I, Co), сопровождающееся ростом количества в ней наночастиц.

Элементный состав обсуждаемых пленок, проведенный по всей площади поверхности пленки на содержание химических элементов (Pb, Co, S, I) с использованием энергодисперсионного анализа показал, что как отдельные глобулы, так и поверхность пленки PbS(I) состоят преимущественно из свинца и серы, содержание которых в среднем по десяти измерениям составило 50.1 и 47.2 ат.% соответственно, а содержание йода ~2.7 ат.% (табл. 4.1), т.е. существует некоторая нестехиометрия состава пленки PbS(I), связанная с образованием в пленке йодсодержащих соединений свинца либо дефектностью кристаллической структуры.

Таблица 4.1 – Результаты элементного анализа пленок PbS(I) и PbS(I, Co), синтезированных в течении 1.5 и 3 (показано *) часов

Элемент, ат. %	[CoCl ₂], моль/л						
	0	0.008	0.012	0.016	0.04	0.08*	0.12*
Pb±0.5	50.1	48.37	48.29	48.06	46.35	47.17	47.3
S±0.4	47.2	49.46	49.76	50.20	52.86	51.83	51.52
I±0.3	2.7	2.17	1.95	1.74	0.7	0.9	1.1
Co±0.1	–	–	–	–	0.09	0.1	0.08
(Pb+Co)/S	1.06	0.98	0.97	0.96	0.88	0.91	0.92

Элементный анализ пленок PbS(I,Co) показал, что в слоях, легированных одновременно йодом и кобальтом, повышение в реакторе концентрации CoCl₂ с 0.008 до 0.04 моль/л приводит к уменьшению содержания свинца с 48.37 до 46.35 ат.% с одновременным повышением содержания серы до 49.46-52.86 ат.% и снижением содержания йода с 2.7 до 0.7 ат.%. Причем только в одной точке из 10 при концентрации 0.04 моль/л CoCl₂ обнаружено 0.87 ат.% кобальта при среднем его содержании 0.09 ат.%. Введение в реактор меньших концентраций соли либо не обеспечивает вхождение кобальта в пленку, либо переходный металл не обнаруживается вследствие слабой чувствительности EDX анализа.

При осаждении пленок в течение 1.5 часа по мере повышения соли кобальта CoCl₂ (с 0.008 до 0.04 моль/л) соотношение (Pb+Co)/S постепенно уменьшается с 0.98 до 0.88. В свою очередь, при проведении трехчасового осаждения в присутствии фиксированной концентрации йодида аммония и хлорида кобальта (0.08 и 0.12 моль/л) содержание металла-допанта в слое несколько увеличивается по сравнению с менее длительным процессом синтеза. При этом соотношение суммы металлов с халькогеном (Pb+Co)/S находится в пределах 0.91-0.92.

Оценивая результаты элементного анализа, необходимо заметить, что среднее содержание кобальта обнаруженное в пленках PbS(I,Co), синтезированных в течение 3 часов из реакционных ванн с концентрацией 0.08 и 0.12 моль/л CoCl₂, составило соответственно 0.1 и 0.08 ат. %. При этом легированные кобальтом пленки PbS(I,Co) обладают *p*-типом проводимости в отличие от нелегированной пленки PbS *n*-типа. Аналогичный эффект был обнаружен нами ранее в пленках PbS, легированных кальцием [161] и железом (II) [224].

Для идентификации структурных различий пленок PbS, осажденных в присутствии хлорида кобальта, использовался метод рентгенофазового анализа. Рентгенограммы пленок сульфида свинца, легированных только йодом PbS(I) и одновременно йодом и кобальтом PbS(I,Co) в процессе химического осаждения в течение 1.5 (а) и 3.0 (б) часов на подложки из предметного стекла, представлены на рис. 4.5.

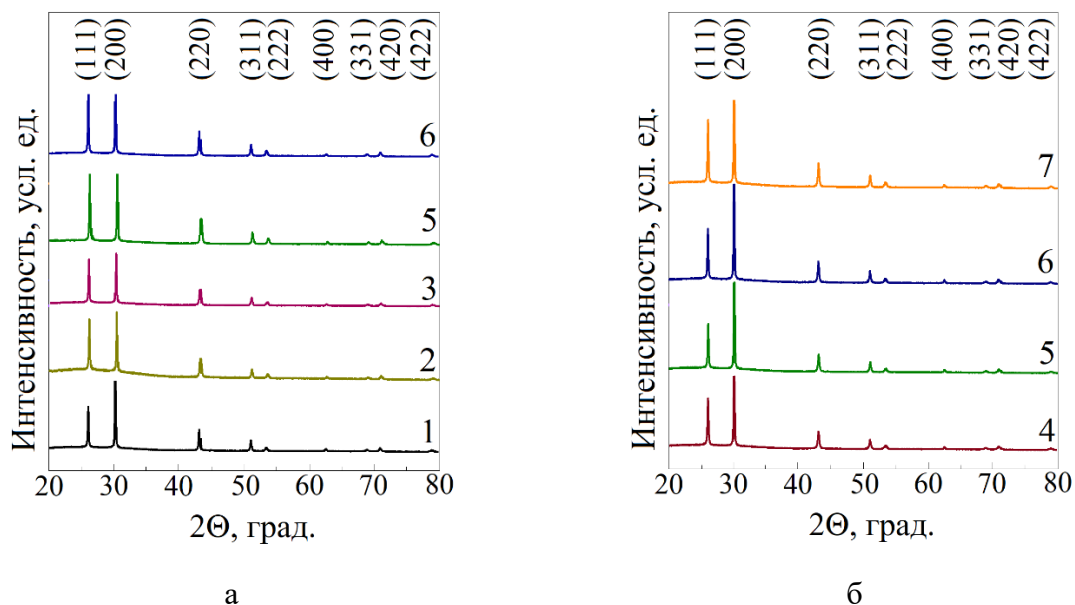


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы пленок PbS(I) и PbS(I,Co), осажденных в течение 1.5 (а) и 3.0 (б) часов из реакционной ванны, содержащих 0 (1), 0.012 (2), 0.016 (3), 0.04 (4), 0.08 (5), 0.12 (6) и 0.16 (7) моль/л CoCl₂

В спектре рентгеновской дифракции пленок PbS(I) и PbS(I,Co) наблюдается набор дифракционных отражений, соответствующих кубической гранцентрированной структуре *B1* (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Изотропный фон рентгенограмм с относительно небольшой шириной рефлексов и отсутствие диффузного гало позволяют сделать вывод о том, что исследуемые легированные слои являются поликристаллическими и однофазными.

С помощью полнопрофильного анализа Ритвельда, адаптированного к компьютерной программе FullProf, были определены уточненные параметры кристаллической решетки пленок PbS(I, Co), которые приведены в табл. 4.2. Для большинства тонкопленочных слоев параметры кристаллической решетки пленок PbS(I, Co) оказались меньше периода элементарной ячейки слоя PbS, который был легирован только йодом ($a_{B1} = 0.59410(1)$ нм). Исключение являются пленки PbS(I, Co), которые были синтезированы в течение 1.5 часа из реакционной ванны с содержанием 0.020 ($a_{B1} = 0.59451(4)$ нм) моль/л $CoCl_2$ при фиксированных концентрациях остальных компонентов.

Таблица 4.2 – Параметр кристаллической решетки a_{B1} , количество зерен с преимущественной ориентацией $(111)_{B1}$ и $(200)_{B1}$, параллельной плоскости подложки $T_{(111)}$ и $T_{(200)}$, среднее значение микродеформаций в кристаллической решетке $\Delta d/d$ и размер областей когерентного рассеяния ОКР (D) пленок PbS(I) и PbS(I,Co)

[CoCl ₂], моль/л	a , нм	$\Delta d/d \times 10^{-4}$	$T_{(200)}$, %	$T_{(111)}$, %	D , нм
длительность синтеза 1.5 часа					
0	0.59410(1)	17.3±5	19.2±0.3	-	114±20
0.012	0.59408(1)	22.1±4	9.4±0.1	-	227±10
0.016	0.59368(8)	24.3±5	16.2±0.2	-	330±15
0.020	0.59451(4)	34.1±6	16.1±0.2	-	235±10
0.040	0.59339(8)	19.2±4	0.4±0.04	-	478±20
0.080	0.59358(5)	21.3±4	7.0±0.1	-	462±20
0.120	0.59352(6)	23.1±5	-	16.4±0.3	420±20
длительность синтеза 3 часа					
0.04	0.593506(7)	26.4±4	22.4±0.2	-	408±20
0.08	0.593569(7)	23.4±4	27.9±0.3	-	231±10
0.12	0.593611(8)	16.7±3	33.0±0.3	-	217±10
0.16	0.593603(8)	29.8±5	22.9±0.2	-	396±20

Известно, что радиус иона кобальта Co^{2+} (0.072 нм) значительно меньше радиуса иона свинца Pb^{2+} (0.119 нм). Это позволяет предположить возможность замещения «хозяина» кристаллической решетки металлом-допантом с образованием твердого раствора $Co_xPb_{1-x}S$, что связано с уменьшением периода кристаллической решетки. Однако результаты рентгеноструктурных исследований не позволяют однозначно утверждать об образовании твердого раствора замещения, так как содержание легирующих примесей

кобальта и йода в обсуждаемых плёнках изменяется одновременно (табл. 4.1). Параметры кристаллической решетки синтезированных соединений PbS(I, Co) указывают лишь на структурную модификацию полупроводниковых слоев. Увеличение периода кристаллической решетки по сравнению с PbS(I) может быть объяснено внедрением ионов Co^{2+} в междоузлия с одновременным возникновением вакансий в подрешётке свинца.

Проведенный полнопрофильный анализ рентгенограмм позволил выявить различия в соотношении интенсивностей дифракционных отражений $(111)_{\text{B1}}$ и $(200)_{\text{B1}}$ в синтезированных пленках, что обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией в них зерен. Пленка нелегированного кобальтом сульфида свинца PbS(I) сформирована из 19.2 % кристаллитов, ориентированных плоскостью $(200)_{\text{B1}}$, а остальные хаотично расположены на поверхности. После легирования кобальтом тонких пленок PbS(I) доля кристаллитов, растущих плоскостью $(200)_{\text{B1}}$, уменьшается до 0.4-16.2 %, при этом увеличивается количество хаотически расположенных зерен в структуре пленки. При максимальной концентрации соли кобальта (0.12 моль/л) в реакторе и такой же длительности осаждения (1.5 часа) наблюдается переориентация кристаллитов и их рост плоскостью $(111)_{\text{B1}}$. Более длительное химическое осаждение и введение кобальта до 0.08-0.10 ат.% способствует увеличению доли кристаллитов, растущих плоскостью $(200)_{\text{B1}}$ до 22.4-33.0 %.

Основными причинами уширения рефлексов в пленках PbS(I,Co) являются малый размер зерен D (область когерентного рассеяния ОКР) и микронапряжения ($\Delta d/d$) в объеме материала. На вставке рисунка 4.6 представлено распределение их вкладов, выполненное методом Уильямсона-Холла. Для примера приведен анализ рентгенограммы пленки PbS(I,Co), осажденной в течение 1.5 часа из реакционной ванны, содержащей 0.04 моль/л CoCl_2 , а во вставке приведена зависимость физического уширения от угла в виде $\beta \cdot (2\theta) \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$. Подобные процедуры применены к анализу всех дифракционных спектров. Наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости $\beta \cdot (2\theta) \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$, указывающие на существование деформационной анизотропии в слоях PbS(I,Co), обусловленной возникновением дислокаций.

Микродеформации $\Delta d/d$ в кристаллической решетке слоя PbS(I) после легирования кобальтом увеличиваются с 17.3×10^4 до 34.1×10^4 . Размер зерен (D), из которых сформированы обсуждаемые пленки, вначале растет от 227 до 478 нм, затем снижается до 420 нм. При 3-часовом осаждении пленок наблюдается не монотонная зависимость размеров зерна от концентрации CoCl_2 , но размеры их выше, чем у слоя, легированного только йодом (114 ± 20 нм), а микронапряжения, возникающие в них составляют

$(16.7-29.8) \times 10^4$. Отметим, что размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), полученные из рентгеновских исследований, удовлетворительно согласуются со средними размерами частиц, определенными с помощью растровой микроскопии.

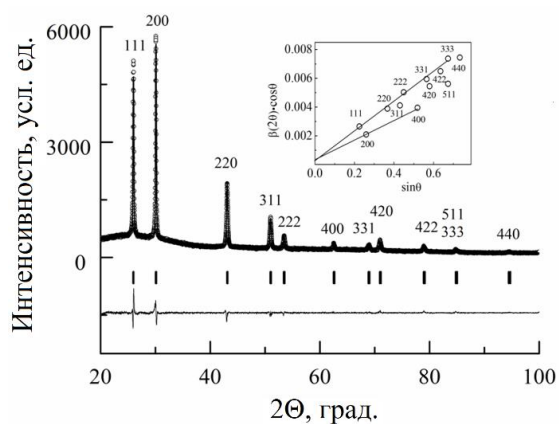


Рисунок 4.6 – Рентгенограмма пленки $PbS(I,Co)$, осажденной в течение 1.5 часа из реакционной ванны с содержанием 0.04 моль/л $CoCl_2$. Нижняя линия – разница между расчетными и экспериментальными картинами рентгеноструктурного анализа. Штрихами обозначены угловые положения пиков фазы $B1$. На вставке приведена зависимость $\beta \cdot (2\theta) \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$

Легирование полупроводниковой пленки $PbS(I)$ кобальтом существенно изменяет фундаментальные свойства материала. Согласно принципам синергетики, химическое осаждение пленок $PbS(I,Co)$ в неравновесных условиях приводит к самоорганизации и образованию неоднородностей. Изменения в морфологии такие, как наличие точечных включений кобальта и образование мелких частиц на поверхности зерен (рис. 4.4 в,г), а также неравномерное распределение более крупных кристаллитов (рис. 4.4 д,е) на поверхности подложки, вызывают микронапряжения в объеме материала. Это, в свою очередь, создает уровни локализованных состояний в запрещенной зоне, изменяя оптические свойства, связанные с электронной подсистемой.

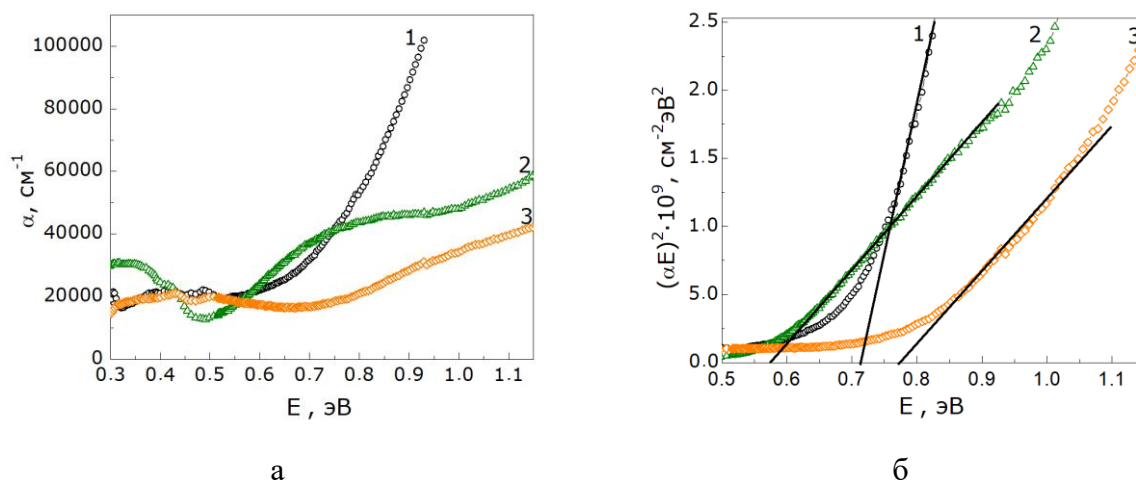


Рисунок 4.7 – Спектры поглощения пленок PbS(I,Co), синтезированных в течение 1.5 часа из реакционных ванн, содержащих 0.012 (1), 0.016 (2) и 0.04 (3) моль/л CoCl_2 (а) и спектры поглощения тех же пленок, построенные в координатах $(\alpha E)^2 \sim E$ (б)

Поэтому дальнейшие исследования направлены на выяснение влияния концентрации соли кобальта и длительности процесса химического осаждения пленок PbS(I,Co) на оптические свойства обсуждаемых соединений.

Спектры поглощения пленок PbS(I,Co), осажденных в течение 1.5 часа из реакционных ванн, содержащих 0.012, 0.016 и 0.04 моль/л CoCl_2 показаны на рис. 4.7а, а на рис. 4.8а приведены спектры поглощения пленок PbS(I,Co), химическое осаждение которых длилось 3 часа в присутствии 0.08 и 0.12 моль/л хлорида кобальта.

Зависимость интенсивности полосы поглощения при 0.35 эВ от содержания соли кобальта в реакторе демонстрирует немонотонную зависимость. Наибольшая интенсивность наблюдается для пленки, осажденной в течение 1.5 часа из ванны, содержащей 0.016 моль/л CoCl_2 . Снижение интенсивности этой полосы для пленок, осажденных при добавке 0.012 и 0.04 моль/л CoCl_2 , соотносится с увеличением в них доли наночастиц до 4 и ~8 % соответственно. Для сравнения в слое, полученном при 0.016 моль/л хлорида кобальта, доля нанофазы составляет всего 1%. Также наблюдается корреляция с уменьшением параметра кристаллической решетки, текстурированностью и микронапряжениями в синтезированных пленках.

Для определения ширины запрещенной зоны E_g полученных пленок PbS(I,Co) спектры поглощения были построены в координатах $(\alpha E)^2 \sim E$ (Рис. 4.7б и 4.8б).

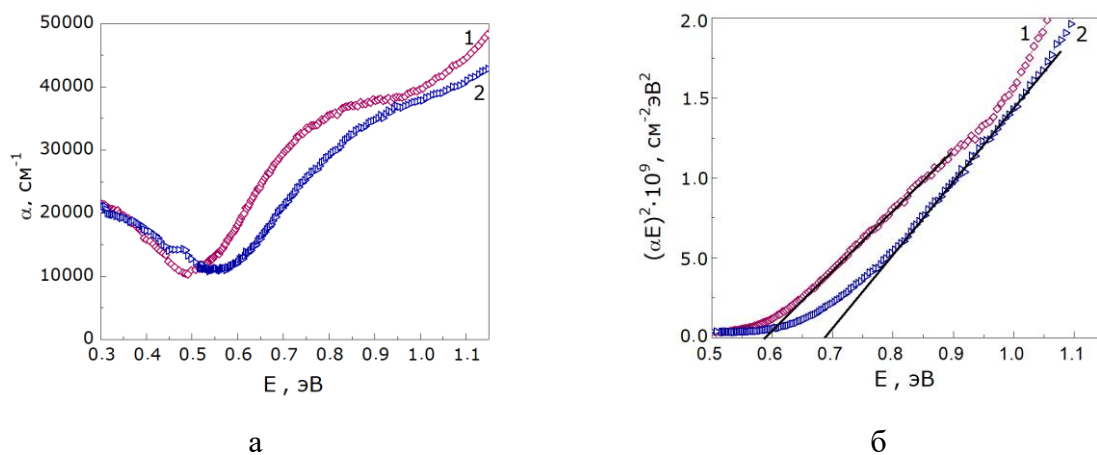


Рисунок 4.8 – Спектры поглощения пленок PbS(I,Co), синтезированных в течение 3 часов из реакционных ванн, содержащих 0.08 (1), 0.12 (2) моль/л CoCl_2 (а) и спектры поглощения тех же пленок, построенные в координатах $(\alpha E)^2 \sim E$ (б)

Экстраполяция линейного участка на ось абсцисс позволила определить величину E_g . С увеличением доли наночастиц в пленках PbS(I,Co) 1, 4 и 8% при осаждении в течение 1.5 часа в присутствии 0.016, 0.012 и 0.04 моль/л хлорида кобальта, E_g увеличивается до 0.57, 0.68 и 0.75 эВ соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается и при трехчасовом химическом осаждении из реакционной ванны, содержащей 0.08 и 0.12 моль/л CoCl_2 . При этом доля наночастиц в пленках PbS(I,Co) увеличивается с 12 до ~15 %, что сопровождается ростом E_g до 0.57 и 0.68 эВ. В последнем случае полученное значение ширины запрещенной зоны, несмотря на сравнительно большее содержание частиц нанодиапазона, обусловлено значительным изменением морфологии тонкопленочного слоя за счет вторичного зародышеобразования, которое можно наблюдать, в частности, на рисунках 4.4д и 4.4е.

Как было установлено нами ранее [56, 161, 223], при легировании пленок PbS йодом установлена инверсия типа проводимости от электронного к дырочному ($n \rightarrow p$). Все пленки, полученные в присутствии 0.008-0.16 моль/л хлорида кобальта (II) и йодида аммония – PbS(I,Co), обладают p – типом проводимости.

Введение легирующей добавки в виде хлорида кобальта (II) в концентрации 0.008-0.16 моль/л в реакционную смесь PbS(I) оказало серьезное влияние на фоточувствительность пленок PbS(I,Co). Вольтовая чувствительность U_s пленок PbS(I,Co), химическое осаждение которых длилось 1.5 часа не превышало 250 мкВ (0.016 моль/л), а темновое сопротивление при введении CoCl_2 постепенно снижалось с 4 до 0.5 МОм. После трехчасового осаждения пленки PbS(I,Co), толщина которых превышает полуторачасовые

пленки примерно на 70 нм, обладают более слабым фотоответом. Их вольтовая фоточувствительность не превышает 30 мкВ при темновом сопротивлении $R_T \leq 0.8$ МОм.

Анализ приведенных исследований по фотоэлектрическим свойствам пленок PbS(I,Co) указывает на значительное влияние размеров кристаллитов, формирующих слой, оценка которых проведена методом растровой электронной микроскопии. Сравнение фоточувствительных свойств пленок PbS(I,Co) с их микроструктурой (рис. 4.4) позволяет сделать вывод о том, что уменьшение количества наночастиц в слое сопровождается повышением вольтовой чувствительности слоев при их легировании кобальтом в процессе химического осаждения. Выявленная зависимость не согласуется с выдвинутой ранее [225,226] гипотезой повышения фоточувствительности полупроводниковых пленок сульфида свинца по барьерному механизму.

Одним из факторов, приводящих к снижению фотоотклика при увеличении доли наночастиц, может быть уменьшение концентрации носителей заряда, участвующих в фотопроводимости, из-за увеличения удельной поверхности осаждаемых пленок в результате усиления процесса их рекомбинации на адсорбированных межзеренными границами примесях.

Световые вольт-амперные характеристики тонкопленочных слоев PbS(Co), PbS, PbS(I,Co) и PbS(I) демонстрирует линейную зависимость выходного тока, генерируемого при освещении элемента (5×5) мм², от падения напряжения (вставка рис. 4.9). Фототок определяется размерами кристаллитов, которые были изменены при легировании пленок сульфида свинца кобальтом PbS(Co), либо одновременно кобальтом и йодом PbS(I,Co), либо йодом PbS(I). На рис. 4.9 приведена зависимость плотности фототока от количества наночастиц, входящих в состав пленок, с их микроизображениями, свидетельствующими об изменении морфологии.

Важно подчеркнуть, что в пленках PbS(Co) и PbS практически отсутствуют наночастицы. При этом при освещении первой пленки плотность тока составила 265.5, а второй почти вдвое меньше – 121.5 мкА/см². Эффект увеличения фототока в пленках PbS, обнаруженный при легировании донорной примесью в виде хрома (III) [227] и кобальта (II) [5], объясняется тем, что оба переходных элемента усиливают взаимодействие пленки PbS с падающим светом, что сопровождается генерацией фотоносителей внутри системы путём возбуждения электронов и их перехода в зону проводимости. Эти предположения позволяют объяснить максимальную плотность фототока в слое PbS(Co) по сравнению с нелегированной пленкой PbS. Возникновение слабого фототока в поверхностном слое PbS(I,Co), вероятно, связано со снижением способности к возбуждению дырок, вызванной акцепторной примесью йода, а в пленках PbS(I) – полным подавлением процесса генерации

дырок и перехода их в зону проводимости. Также стоит отметить, что в PbS(I,Co) и PbS(I) содержится соответственно 8 и 17 % наночастиц.

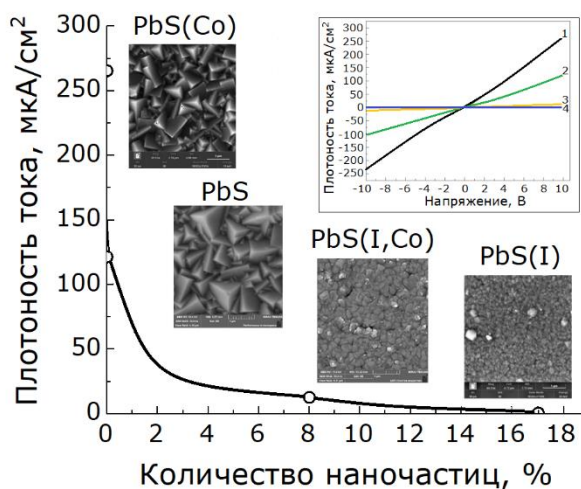


Рисунок 4.9 – Зависимость плотности фототока от количества наночастиц в слое и микроизображения пленок PbS(Co), PbS, PbS(I,Co) PbS(I). Во вставке вольт-амперные характеристики пленок PbS(Co) (1), PbS (2), PbS(I,Co) (3) PbS(I) (4)

Плотность фототока уменьшается в ряду PbS(Co) → PbS → PbS(I,Co) → PbS(I), демонстрируя повышение вольтовой чувствительности от 15 до 1700 мкВ с увеличением концентрации нанофазы в рассматриваемых слоях. Причем стоит отметить, что пленки PbS(I,Co), осажденные в течение 1.5 часа, примерно 10-12 раз превышают вольтовую чувствительность этих пленок, полученных в течение более длительного процесса (3 часа).

Таким образом, тонкопленочные слои PbS(I,Co), полученные химическим осаждением из реакционной смеси, содержащей достаточно высокие концентрации легирующей добавки в виде хлорида кобальта от 0.008 до 0.16 моль/л, не представляют значительного интереса с позиции расширения области их применения.

Поэтому объектом дальнейших исследований являлись пленки PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), полученные химическим осаждением при 353 К в течение 90 мин на подложках из предметного стекла из реакционных смесей, содержащих 0.04 моль/л Pb(CH₃COO)₂, 0.3 моль/л Na₃Cit, 4.0 моль/л NH₄OH, 0.15 моль/л NH₄I, 0.58 моль/л N₂H₄CS и более низкие концентрации (от 0.001 до 0.02 моль/л) соли CoCl₂ (NiCl₂).

4.3 Особенности легирования тонкопленочных слоев PbS и PbS(I) переходными элементами в присутствии малых концентраций солей кобальта (никеля)

Зависимость толщины синтезированных пленок, легированных комбинированной добавкой, включающей донор (I) и акцептор (Co или Ni), т.е. PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), от содержания хлорида кобальта (никеля) в реакционной ванне при фиксированных концентрациях остальных компонентов имеет убывающий характер (рис.4.10).

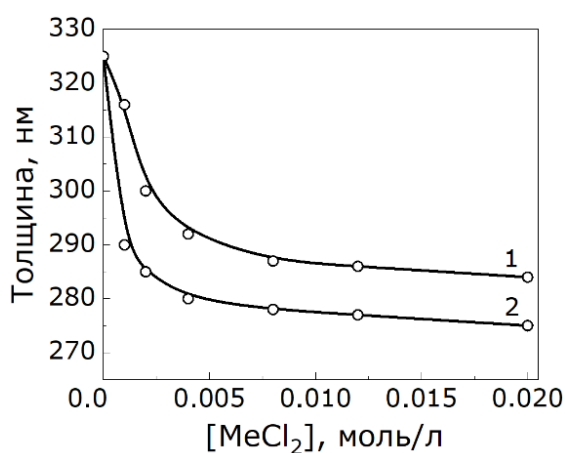


Рисунок 4.10 – Зависимость толщины пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), осажденных на подложки из предметного стекла, от концентрации хлорида кобальта (1) и хлорида никеля (2) в реакционной ванне

Введение соли переходного металла в реакционную смесь до 0.002 моль/л приводит к резкому снижению толщины синтезированных пленок от ~325 нм для пленки PbS(I) до ~300 и 285 нм при легировании кобальтом и никелем соответственно. Дальнейшее увеличение концентрации соли в реакторе сопровождается монотонным снижением толщины полупроводникового слоя до ~290 и 275 нм. Наблюдаемое уменьшение толщины синтезированных пленок можно объяснить замедлением скорости превращения солей свинца в сульфид в присутствии соли переходного элемента в реакторе.

Как уже отмечалось, размер и форма зерен, участвующих в формировании пленок, определяют как структурные, так и функциональные свойства. Электронно-микроскопическими исследованиями пленок PbS, полученных из реакционных смесей, содержащих либо донор (I), либо акцептор (Co, Ni), либо комбинацию (I, Co) и (I, Ni), показано, что пленки имеют значительные различия гранулометрического состава и морфологии кристаллитов, обусловленные природой и концентрацией используемых легирующих добавок, особенно переходного металла. На рис. 4.11 приведены микрофотографии пленок PbS, PbS(Co), PbS(Ni), PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), полученных

при содержании хлорида переходного металла 0.002 моль/л, а две последние еще и при 0.02 моль/л, т.е. при более низких концентрациях, чем на рис.4.4. Все синтезированные пленки являются поликристаллическими при мономодальном характере распределения в них зерен по размерам.

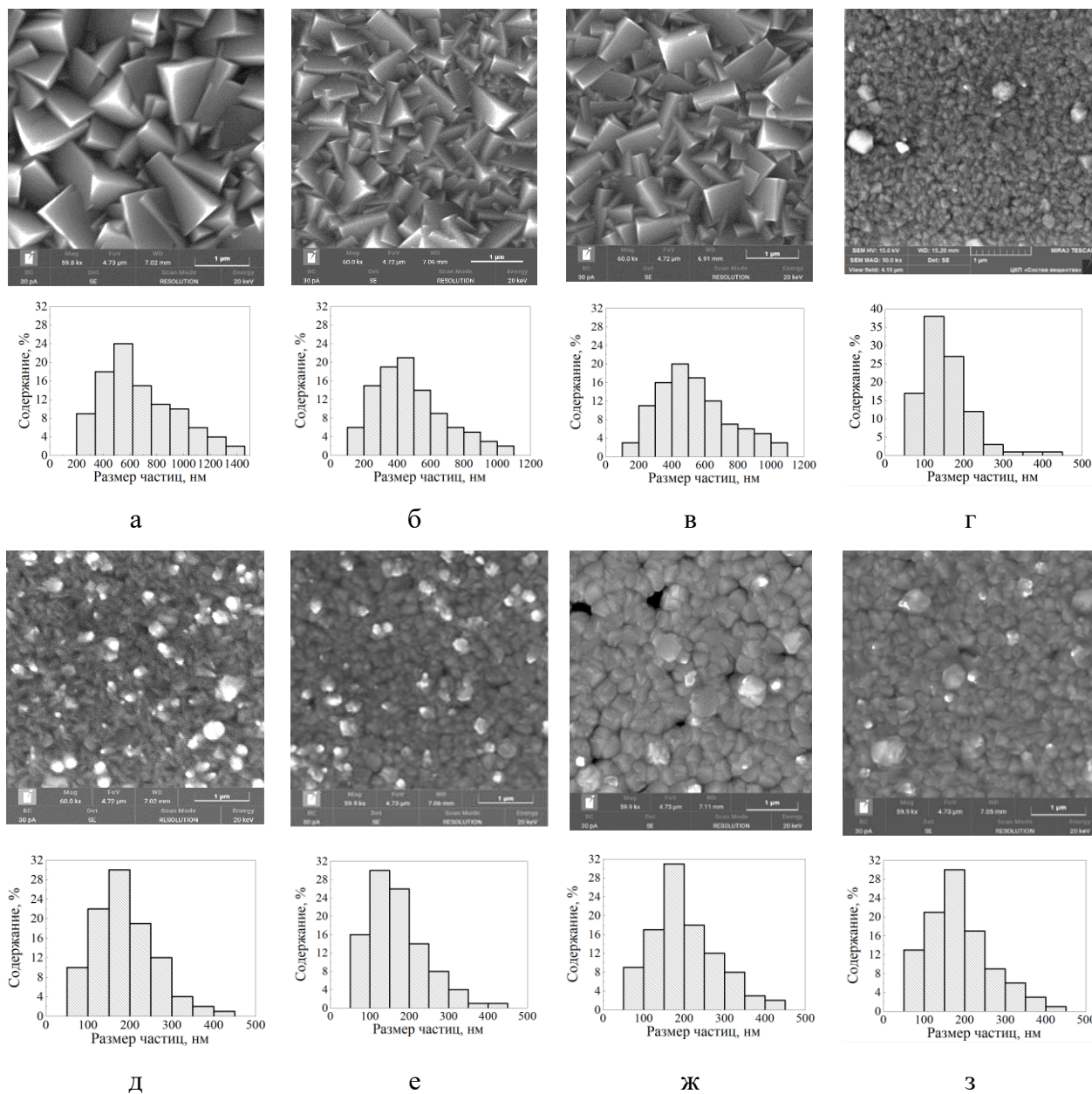


Рисунок 4.11 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS (а), PbS(Co) (б), PbS(Ni) (в), PbS(I) (г), PbS(I, Co) (д, е), PbS(I, Ni) (ж, з) при 0.15 моль/л NH₄I (г-з) с содержанием в растворе хлорида переходного металла, моль/л: 0.002 (б, в, д, ж) и 0.02 (е, з), а также гистограммы распределения в них зерен по размерам

Пленка нелегированного сульфида свинца PbS состоит из плотно прилегающих друг к другу хорошо ограниченных кристаллитов в форме прямых трех- и четырехугольных призм

с длиной боковых ребер ~400-800 нм (рис. 4.11а). Введение в реакционную смесь соли переходного металла не изменяет форму зерен, однако приводит к уменьшению содержания частиц в размерном диапазоне 200-600 (~58 %) (рис. 4.11б) и ~200-700 нм (~77 %) (рис. 4.11в), а содержание кристаллитов до 200 нм не превышает ~6 и ~3% соответственно в пленках PbS(Co) и PbS(Ni).

Кардинально отличается морфология пленок PbS, легированных только йодом, а также синтезированных в присутствии комбинированной добавки, содержащей в реакторе помимо йодида аммония еще и соль переходного металла. Эволюцию морфологии пленок и распределения зерен по размерам при введении 0.15 моль/л NH₄I либо комбинации 0.15 моль/л NH₄I с 0.002 и 0.02 моль/л CoCl₂ (NiCl₂) в реакционную смесь демонстрирует (рис. 4.11г-з). Ранее было отмечено, что введение йодида аммония приводит к формированию достаточно однородной микроструктуры со средним размером зерен 100-250 нм (~68%) с включением частиц нанодиапазона, содержание которых не превышает 16 % (рис. 4.11г).

Рассмотрим, как влияет введение в реакционную смесь хлорида переходного металла в интервале от 0.002 до 0.02 моль/л в присутствии 0.15 моль/л NH₄I на средний размер кристаллитов, формирующих пленку, и на распределение частиц по размерам. Как видно из приведенных гистограмм, в синтезированных пленках PbS(I, Co) преобладающими являются зерна с разрушенной огранкой размерами 100-250 (рис. 4.11д) и 100-200 нм (рис. 4.11е) при процентном содержании их в слое ~ 70 и 60% соответственно. Доля нанодисперсий в структуре обсуждаемых тонкопленочных слоев PbS(I, Co) с увеличением концентрации CoCl₂ в реакционной смеси увеличивается с 10 до 16%.

При одновременном содержании в реакторе 0.15 моль/л NH₄I и 0.002 моль/л NiCl₂ формирование пленки PbS(I, Ni) происходит из агломератов неправильной формы 100-350 нм (~66%) (рис. 4.11ж). Дальнейшее увеличение концентрации хлорида никеля до 0.02 моль/л, как видно из рис. 4.11з, способствует формированию более однородного тонкопленочного слоя, состоящего на ~68% из зерен со средним размером 100-250 нм с увеличением с 9 до 13 % наночастиц.

Полученные нами результаты согласуются с моделью авторов [215] о том, что бóльшая разница в произведениях растворимости двух бинарных соединений PbS (рПР = 26.6) и CoS (рПР = 24.7) больше, чем PbS (рПР = 26.6) и NiS (рПР = 25.7), что привело к 16% зерен наноразмера против 13%.

В третьей главе сообщалось, что пленка PbS(I) содержала 50.1 ат.% свинца, 47.2 ат.% серы и 2.7 ат.% йода. Результаты исследования элементного состава пленок PbS(I, Co) и

PbS(I, Ni), проведенные по всей площади поверхности не менее чем в 10 точках на содержание химических элементов (Pb, S, I, Co, Ni, S, I), приведены в табл.4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Результаты элементного анализа пленок PbS(I, Co), осажденных в зависимости от концентрации CoCl₂ при 353 К из аммиачно-цитратной реакционной смеси в течение 90 минут

Пленка	Содержание элемента, ат.%			
	Pb±0.5	S±0.4	I±0.3	Co±0.1
PbS(I, 0.001 моль/л CoCl ₂)	49.8	48.44	1.7	0.06 (0.15*)
PbS(I, 0.002 моль/л CoCl ₂)	49.7	48.45	1.75	0.1 (0.11*)
PbS(I, 0.004 моль/л CoCl ₂)	49.81	48.42	1.7	0.07 (0.08*)
PbS(I, 0.008 моль/л CoCl ₂)	49.73	48.56	1.66	0.05 (0.09*)
PbS(I, 0.012 моль/л CoCl ₂)	49.80	48.55	1.6	0.05 (0.07*)
PbS(I, 0.02 моль/л CoCl ₂)	49.92	48.54	1.47	0.07(0.09*)

*В скобках указано максимальное количество кобальта на поверхности пленки

Повышение в реакторе концентрации CoCl₂ с 0.001 до 0.02 моль/л приводит к небольшому снижению в пределах ошибки измерений содержания свинца с 49.9 до 49.73 ат.% с одновременным повышением содержания серы от 47.40 до 48.56 ат.%, при этом наблюдается резкое снижение содержания йода до с 2.7 до 1.47 ат.%. (табл. 4.3). Отметим, что в пленках PbS(I, Co) также обнаружено следовое количество кобальта ~0.1 ат.%, не зависящее от концентрации хлорида кобальта в интервале от 0.001 до 0.02 моль/л.

Иная ситуация по элементному составу допированных пленок PbS(I, Ni) наблюдается при повышении концентрации хлорида никеля с 0.001 до 0.02 моль/л в реакторе (табл. 4.4). Введение в реакционную ванну комбинации фиксированной концентрации NH₄I (0.15 моль/л) и NiCl₂ приводит к незначительному повышению содержания свинца в пленках от 50.02 до 50.30 ат.% с одновременным увеличением концентрации серы до 47.62 в пределах ошибки определения. В то же время увеличение концентрации хлорида никеля в реакторе приводит к постепенному снижению содержания йода до 2 ат.%. «Следовое» присутствие переходного металла также было обнаружено в пленках PbS(I, Ni). Среднее содержание никеля, определенное в 10 точках поверхности, составило 0.11±0.05 ат.%.

Таблица 4.4 – Результаты элементного анализа пленок PbS(I, Ni), осажденных в зависимости от концентрации NiCl₂ при 353 К из аммиачно-цитратной реакционной смеси в течение 90 минут

Пленка	Содержание элемента, ат.%			
	Pb±0.5	S±0.4	I±0.3	Ni±0.1
PbS(I, 0.001 моль/л NiCl ₂)	50.02	47.13	2.69	0.16 (0.59*)
PbS(I, 0.002 моль/л NiCl ₂)	50.29	46.97	2.63	0.11 (0.57*)
PbS(I, 0.004 моль/л NiCl ₂)	50.13	47.4	2.42	0.05 (0.33*)
PbS(I, 0.008 моль/л NiCl ₂)	50.28	47.29	2.34	0.09 (0.25*)
PbS(I, 0.012 моль/л NiCl ₂)	50.08	47.62	2.23	0.07 (0.33*)
PbS(I, 0.02 моль/л NiCl ₂)	50.30	47.58	2.0	0.12 (0.34*)

*В скобках указано максимальное количество никеля в пленке

Таким образом, EDX анализом установлено, что в пленках PbS(I, Ni) незначительно больше свинца и меньше серы, чем в пленках PbS(I, Co), а содержание йода примерно в 1.5 раза ниже.

Для сравнения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проведен анализ на содержание переходного металла в пленках PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), полученных из реакционной смеси в присутствии комбинированной добавки, включающей 0.15 моль/л NH₄I и 0.002 моль/л CoCl₂ (NiCl₂). Содержание кобальта в пленке PbS(I, Co), составившее 0.62 ат.%, ниже чем никеля – 0.97 ат.% в PbS(I, Ni), что и предполагалось термодинамическим анализом ионных равновесий в соответствующих системах.

Электронная микроскопия позволила оценить поперечные размеры зерен и их форму в пленках PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), синтезированных химическим осаждением. Для исследования микрорельефа поверхности участков обсуждаемых пленок размером 10×10 мкм, количественной оценки их параметров, а также установления механизма зародышеобразования и роста пленочного покрытия был применен метод атомно-силовой микроскопии с использованием зондового микроскопа Ntegra Prima II в контактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуре. Трехмерные изображения плёнок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), полученные химическим осаждением из реакционной смеси с фиксированным содержанием компонентов при варьировании концентрации хлорида кобальта (никеля), демонстрирует рис. 4.12.

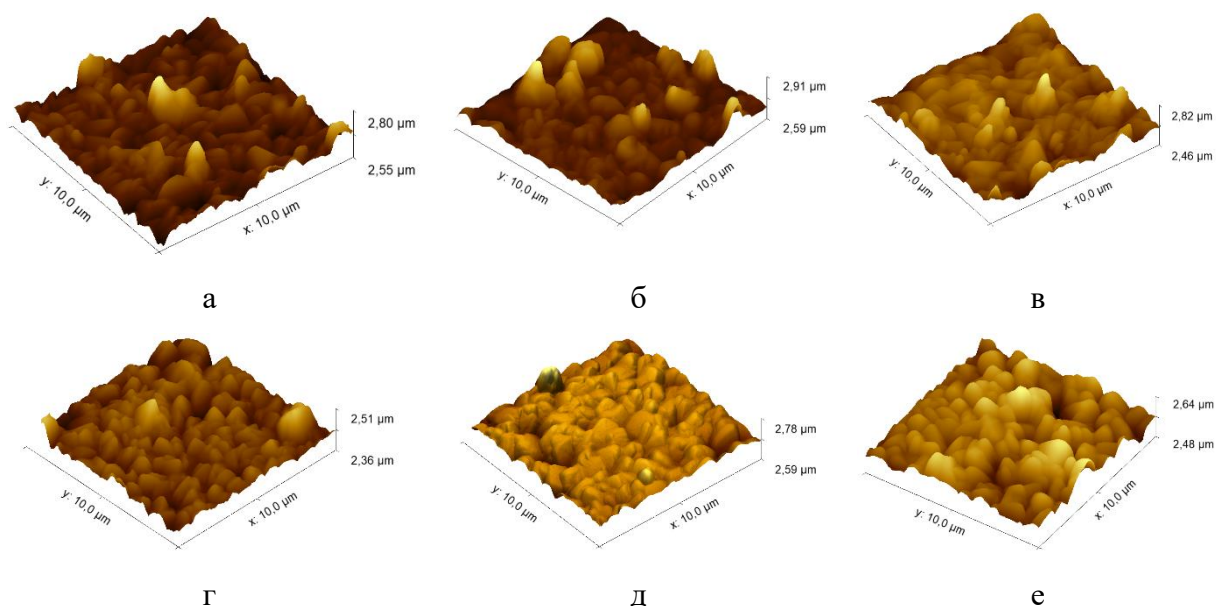


Рисунок 4.12 – Трехмерные АСМ изображения пленок PbS(I, Co) (а,б,в) и PbS(I, Ni) (г,д,е) при концентрации $\text{NH}_4\text{I} = 0.15$ моль/л и с содержанием в растворе хлорида металла, моль/л: 0.002(1) (а,г), 0.012 (б,д) и 0.02 (в,е). Область сканирования 10×10 мкм

АСМ изображения хорошо согласуются с электронно-микроскопическими исследованиями обсуждаемых пленок (см. рис. 4.11), которые свидетельствуют об аналогичных изменениях формы и огранки зерен.

В табл. 4.5 представлены параметры, описывающие топографию поверхности пленок PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni). Для всех образцов пленок характерны достаточно резкие перепады высоты рельефа, о чем свидетельствует значительная разница между максимальной высотой профиля поверхности R_z и параметром, определяющим среднеквадратичную (R_a) шероховатость. Это указывает на неоднородность рельефа поверхности. Максимальным значением среднеквадратичной шероховатости ($R_q = 43.8$ нм), а также максимальной высотой профиля ($R_z = 287.1$ нм) обладает пленка, полученная при легировании донором – PbS(I).

Анализ параметров шероховатости поверхности пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) свидетельствует об уменьшения среднеквадратичной шероховатости R_q и максимальной высоты профиля поверхности R_z с увеличением концентрации соли переходного металла от 0.002 до 0.02 моль/л реакторе. В частности, среднеквадратичная шероховатость пленок PbS(I, Co) уменьшается ~ в 1.3-1.6 раза, а пленок PbS(I, Ni) ~ в 1.5-1.7 раза по сравнению с пленкой PbS(I), т.е., как и отмечалось электронной микроскопией, пленки, легированные никелем, менее шероховатые и более однородные. Максимальная высота профиля R_z уменьшается в ряду пленок PbS(I) \rightarrow PbS(I, Co) \rightarrow PbS(I, Ni) с 287 до 279 и до 265 нм,

коррелируя с толщиной пленок (325 → 285 → 275 нм), в частности, при введении в реактор помимо йодида аммония еще и хлорида кобальта (никеля).

Таблица 4.5 – Параметры микрорельефа типичных участков поверхности 10×10 мкм пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) в зависимости от концентрации CoCl₂ (NiCl₂) в реакционной ванне

Параметр микрорельефа	PbS(I)	[CoCl ₂], моль/л			[NiCl ₂], моль/л		
		0.002	0.012	0.02	0.002	0.012	0.02
Среднеквадратическая шероховатость R_q , нм	43.8	33.51	31.33	27.84	29.46	28.03	26.02
Максимальная высота профиля R_z , нм	287	285	279	279	280	271	265
Коэффициент асимметрии R_{sk}	-0.2	0.75	0.65	0.58	0.17	0.14	0.12
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, D_c	2.09	2.12	2.15	2.17	2.04	2.05	2.08

Коэффициент асимметрии R_{sk} характеризует количество впадин и выпуклостей на поверхности исследуемых пленок относительно средней линии поверхности. Если на поверхности больше выпуклостей, то коэффициент асимметрии положительный 0.12-0.17 и 0.58-0.75, как это наблюдается для пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), легированных комбинацией йода переходного металла. Если же поверхность имеет большее количество впадин, величина R_{sk} меньше нуля (-0.2), как это имеет место для пленки PbS(I), осажденной с использованием только йодида аммония в реакторе. Меньшие значения R_{sk} для пленок PbS(I, Ni) свидетельствуют о примерно равном количестве выпуклостей и впадин.

Экспериментально найденные значения параметров фрактальной размерности по методу подсчета кубов D_c для участков исследуемых образцов пленок PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) размером 10×10 мкм² составили 2.09, 2.04-2.08 и 2.12-2.17 (табл. 4.5). Согласно [127], полученные значения D_c свидетельствуют о том, что обсуждаемые поликристаллические пленки описываются моделью ассоциации частиц по типу кластер-кластер в трехмерном пространстве с вероятностью слипания при касании, близкой к 0. Модель, отвечающая малой вероятности слипания при кластер-кластерной агрегации, называется RLCA-моделью (Reaction Limited Cluster Aggregation). В этом случае на

начальной стадии в рассматриваемой области пространства находятся частицы (мономеры), которые двигаясь по определенным траекториям, сталкиваются друг с другом и объединяются в кластеры. В случае формирования пленок PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) мономерами являются комплексные и свободные катионы свинца, кобальта, никеля, а также анионы серы и йода, которые взаимодействуют с образованием твердых фаз гидроксидов и сульфидов свинца, кобальта, никеля и незначительного количества йодида свинца. То есть процесс зародышеобразования идет из пересыщенных растворов с образованием большого количества коллоидных частиц в объеме раствора.

Таким образом, проведено комплексное исследование толщины, элементного состава и топологии поверхности полупроводниковых пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), полученных методом химического осаждения, позволившего высказать предположение о механизме их зародышеобразования и роста, а также увидеть особенности их формирования.

4.4 Структурные особенности тонких пленок PbS(I,Co) и PbS(I, Ni)

На рентгенограммах пленок PbS и PbS(I), а также PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), приведенных на рис. 4.13, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для кубической гранцентрированной решетки типа NaCl ($B1$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Рефлексов других соединений не наблюдается, что говорит о присутствии только кристаллической фазы сульфида свинца. Изотропный фон рентгенограмм с достаточно небольшой шириной рефлексов и отсутствие диффузного гало позволяет констатировать, что исследуемые легированные пленки являются поликристаллическими и однофазными.

Экспериментальные интенсивности рефлексов пленок PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) отличаются от интенсивностей рефлексов нелегированной пленки PbS, отчетливо наблюдаемые для (111) и (200). Изменение соотношения интенсивностей обсуждаемых рефлексов в пользу (200) отмечается у пленки PbS(I), но в большей степени при повышении в реакционной смеси концентрации $NiCl_2$ в широком диапазоне от 0.001 до 0.02 моль/л, а $CoCl_2$ лишь при 0.02 моль/л. Можно полагать, что кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111), формирующие нелегированную пленку PbS, изменяют тип преимущественной ориентации зерен от (111) к (200) в пленке PbS(I). Дополнительное введение переходного элемента (Co, Ni) в структуру пленки PbS(I) приводит к сохранению ориентации зерен в направлении грани (200) причем интенсивность рефлексов незначительно повышается.

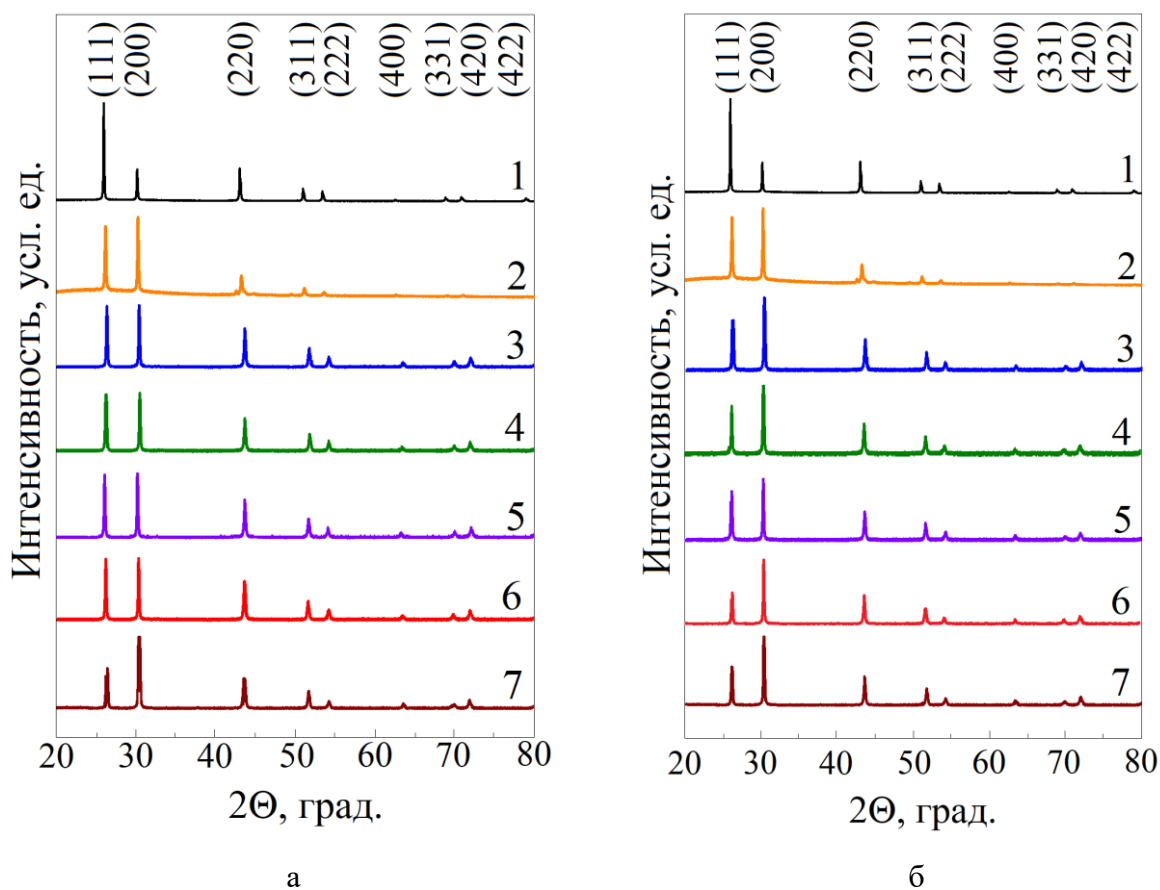


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы пленок PbS (1), PbS(I) (2) и PbS(I,Co) (а) и PbS(I,Ni) (б), химически осажденных из реакционной смеси, содержащей хлорид кобальта (никеля), моль/л: 0.001 (3), 0.002 (4), 0.004 (5), 0.012 (6) и 0.02 (7)

Уточнение структурных параметров обсуждаемых пленок PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) из экспериментальных рентгенограмм, проведенное методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof и учетом наличия текстуры кристаллитов, формирующих пленки, представлены в табл. 4.6 и 4.7.

В пленке нелегированного переходным металлом сульфида свинца PbS(I) 18.0% кристаллитов, из которых она сформирована, ориентированы плоскостью (200). После легирования солью переходного металла (Co или Ni) наблюдается немонотонный характер изменения доли ориентированных кристаллитов (200) при увеличении концентрации хлорида кобальта (никеля). При введении ионов Co^{2+} в тонкопленочный слой PbS(I) доля кристаллитов, растущих в направлении (200), находится в диапазоне 22.1-28.1% (табл. 4.6), а ионов Ni^{2+} - до 10.4-22.0% (табл. 4.7) с синхронным повышением хаотически расположенных агрегатов в структуре пленки.

Таблица 4.6 – Параметр кристаллической решетки a_{B1} , доля зерен с преимущественной ориентацией $(200)_{B1}$, т.е. текстурированность (T_{200}), среднее значение микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$, размер областей когерентного рассеяния (D) и внутренние микронапряжения (S), возникающие за счет деформация кристаллической решетки пленок PbS(I) и PbS(I,Co)

[CoCl ₂], моль/л	0	0.001	0.002	0.004	0.012	0.02
a_{B1} , нм	0.59410(1)	0.59357(1)	0.59363(8)	0.59362(1)	0.59363(2)	0.59373(2)
$T_{(200)}$, %	18.2±3	27.5±4	23.5±4	23.9±4	22.1±4	28.1±5
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	17.3±5	15.0±4	17.4±5	14.8±4	15.0±4	18.2±5
D , нм	114±10	135±10	167±15	189±20	151±15	133±10
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	-10.56	0.61	-0.81	-0.44	-0.68	-2.79

Введение в реакционную ванну иодида аммония, как было отмечено в разделе 3.3 сопровождается увеличением периода кристаллической решетки a_{B1} пленки PbS(I) до 0.59410(1) по сравнению с нелегированной пленкой PbS от (0.59355(9) нм), объясняемое замещением ионов серы S^{2-} радиусом 0.182 нм более крупными иодид-ионами Γ (0.220 нм) либо внедрением 2.7 ат.% иода в междоузлия.

По сравнению с параметром a_{B1} пленки PbS(I) дополнительное введение соли CoCl₂ в реакционную смесь приводит к уменьшению периода кристаллической решетки пленок PbS(I, Co) до 0.59357(1) - 0.59363(2) нм, а подобные концентрации NiCl₂ в меньшей степени снижают параметр кристаллической решетки пленок PbS(I, Ni) (0.59364(2) - 0.59402(4) нм). Большие значения параметров кристаллической решетки пленок PbS(I, Ni) по сравнению с PbS(I, Co) связаны с большим содержанием йода (2.69-2.0 ат.%) против 1.75-1.6 ат.%, установленного при легировании кобальтом. Нельзя исключить замещение ионов Pb^{2+} ($r = 0.119$ нм) меньшими по размерам ионами переходных металлов, причем ионы кобальта, имеющие больший радиус ($r = 0.074$ нм), чем ионы никеля (0.069 нм), также будут способствовать уменьшению a_{B1} . При максимальной концентрации CoCl₂ (0.02 моль/л), несмотря на снижение содержания йода в пленке PbS(I,Co) до 1.47 ат.%, параметр кристаллической решетки незначительно увеличивается до 0.59373(2) нм. Вероятно, создаются условия не только для замещения ионов S^{2+} ионами Γ , но и для внедрения ионов Co^{2+} в кристаллическую решетку PbS.

Таблица 4.7 – Параметр кристаллической решетки a_{B1} , доля зерен с преимущественной ориентацией $(200)_{B1}$, т.е. текстурированность (T_{200}), среднее значение микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$, размер областей когерентного рассеяния (D) и внутренние микронапряжения (S), возникающие за счет деформация кристаллической решетки пленок PbS(I) и PbS(I,Ni)

[NiCl ₂], моль/л	0	0.001	0.002	0.004	0.012	0.02
a_{B1} , нм	0.59410(1)	0.59389(2)	0.59402(4)	0.59382(1)	0.59368(6)	0.59364(2)
$T_{(200)}$, %	18.0±3	20.0±4	17.8±4	10.4±2	15.2±3	22±4
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	17.3±4	20.6±5	20.8±5	21±5	19.5±4	19.5±4
D , нм	114±10	149±15	156±20	153±15	141±15	130±10
$S \times 10^{-4}$, кН/м ²	-10.65	-6.17	-8.95	-4.66	-1.81	-0.89

Как известно, основными причинами уширения рефлексов являются малый размер зерен D (точнее ОКР) и наличие микронапряжений в объеме материала. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений, выполненное методом Уильямсона-Холла, показано на вставке рис. 4.14. Для примера приведен анализ рентгенограммы пленки PbS(I, Co) (рис. 4.14 а) и PbS(I, Ni) (рис. 4.14 б), осажденных в течение 90 минут из реакционной ванны с содержанием 0.15 моль/л NH₄I и 0.002 моль/л CoCl₂ (NiCl₂), а на вставке показана зависимость физического уширения рефлексов $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$. Подобные процедуры применены к анализу всех дифракционных спектров.

Расчеты показали, что введение примесей анионной (йод) и катионной (кобальт, никель) природы приводит к увеличению ОКР. Ранее в работе был определен средний размер частиц для пленки PbS(I), который составил 114 нм. Введение в реакционную смесь при химическом осаждении пленки PbS(I) хлорида переходного металла способствует увеличению ОКР. Оцененный по уширению дифракционных отражений средний размер частиц в пленках PbS(I, Co) находится в диапазоне от 133 до 189 нм (табл. 4.6), а в пленках PbS(I, Ni) значения ОКР составляют 130-156 нм (табл. 4.7). Следует отметить, что результаты оценки среднего размера частиц в пленках PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии удовлетворительно согласуются между собой.

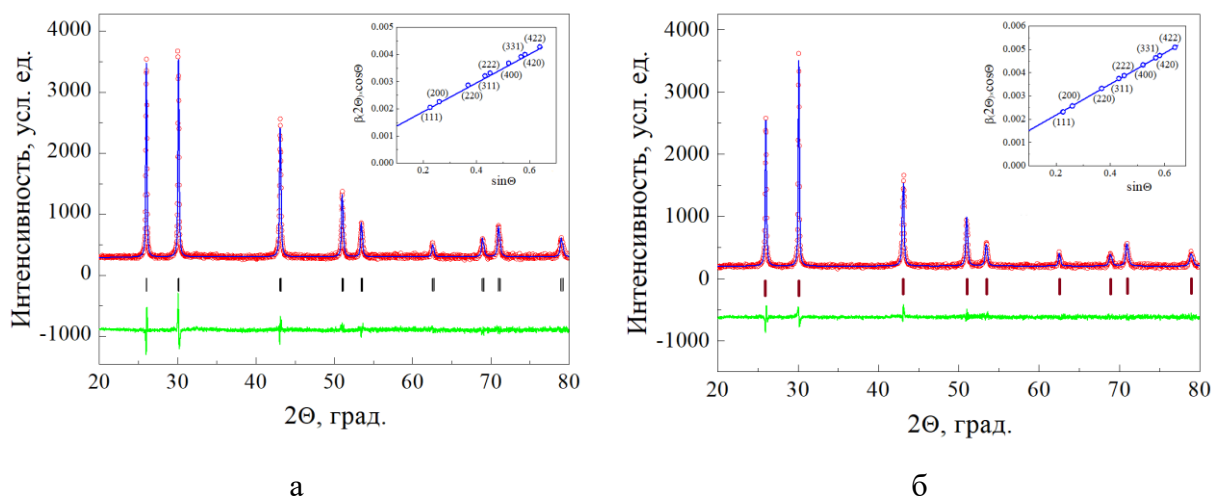


Рисунок 4.14 – Экспериментальные (красные кружки) и теоретические (огibaющие синие линии) рентгенограммы пленки PbS(I, Co) (а) и PbS(I, Ni) (б), осажденной из реакционной смеси, содержащей 0.002 моль/л MeCl_2 . Приведена разностная кривая экспериментального и расчетного спектров (нижняя зеленая линия). Штрихами показаны угловые положения рефлексов фаз $B1$. На вставках показана зависимость Вильямсона-Холла $\beta(2\theta) \times \cos\theta$ от $\sin\theta$

Хорошо известно, что введение в решетку любых типов дефектов приводит к возникновению микронапряжений в объеме материала. Природа дефектов достаточно сложна. В частности, при совместном легировании йодом и кобальтом значение микродеформации в кристаллической решетке в пленках PbS(I, Co) снижаются до 14.8×10^4 . Следует отметить, что из-за большего содержания примесных элементов (I и Ni) в пленках PbS(I, Ni) по сравнению с PbS(I, Co) установлено увеличение микронапряжений до 21×10^4 . Возникновение деформаций в кристаллической решетки пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) также обусловлена внутренними микронапряжениями S , которые принимают отрицательные значения в диапазоне от -0.44 до -2.79 кН/м^2 при введении CoCl_2 и от -0.89 до -8.95 кН/м^2 при введении NiCl_2 , т.е. в обсуждаемых пленках присутствуют напряжения сжатия.

Важным свойством тонкопленочных полупроводниковых соединений PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) является ширина запрещенной зоны, величина которой зависит от состава пленки, присутствия в ней примесей, топологии поверхности, ее кристаллической структуры, текстурированности и наличия дефектов в объеме зерен. Поэтому представляло интерес оценить величину изменение ширины запрещенной зоны пленок PbS(I) в зависимости от концентрации и природы переходного металла.

4.5 Оптические исследования тонких пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni)

Оптические исследования тонких пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) были проведены в ближнем ИК диапазоне $0.2 < E < 1.2$ эВ при 295 К с использованием автоматизированной криомагнитной установки на основе призмного ИК спектрометра. На рисунке 4.15 показаны спектры поглощения $\alpha(E)$ пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), осажденных в присутствии 0.15 моль/л йодида аммония и варьировании хлорида кобальта (никеля). Во вставке приведен спектр поглощения $\alpha(E)$ пленки PbS(I), полученной из аммиачно-цитратной реакционной смеси, содержащей 0.15 моль/л NH_4I . На спектре наблюдаются две полосы поглощения: слабая полоса поглощения в районе 0.38 эВ, свидетельствующая о наличии примесей в структуре сульфида свинца, а широкая полоса с максимумом при ~ 0.8 эВ связана с ионами йода в составе пленки PbS(I) [56].

Введение в раствор хлорида кобальта в количестве 0.002 моль/л приводит на начальном этапе к сдвигу края поглощения пленки PbS(I,Co) в высокоэнергетическую область за счет сдвига первой полосы фундаментального поглощения до ~ 0.76 эВ. Помимо значительного изменения края поглощения у обсуждаемой пленки наблюдается возникновение более интенсивной по сравнению с пленкой PbS(I) дополнительной примесной полосы при энергии 0.3 эВ, вероятно, связанной с вхождением в пленку кобальта. С увеличением содержания CoCl_2 от 0.002 до 0.02 моль/л в реакционной смеси у исследуемых пленок растет интенсивность полосы фундаментального поглощения при энергии 0.73 эВ с одновременным ростом интенсивности примесной полосы поглощения и ее смещением в область меньших энергий.

На рис. 4.15 б показаны спектры поглощения пленок PbS(I, Ni). Следует отметить, что введение соли NiCl_2 в реакционную смесь оказывает незначительное влияние на форму спектра поглощения. Видно, что одновременное введение в раствор NH_4I и NiCl_2 приводит к смещению полосы поглощения, связанной с йодом, в сторону меньших энергий от 0.8 эВ до 0.7 эВ. Эта полоса определяет край поглощения, ниже которого наблюдаются ещё две примесные полосы с максимумами при 0.42 эВ, а также небольшое «плечо» при 0.49 эВ.

Что касается концентрации переходных элементов, то содержание кобальта составляет 0.62 ат.%, а никеля – 0.97 ат.% в пленках PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), полученных из реакционной смеси в присутствии комбинированной добавки, включающей 0.15 моль/л NH_4I и 0.002 моль/л CoCl_2 (NiCl_2).

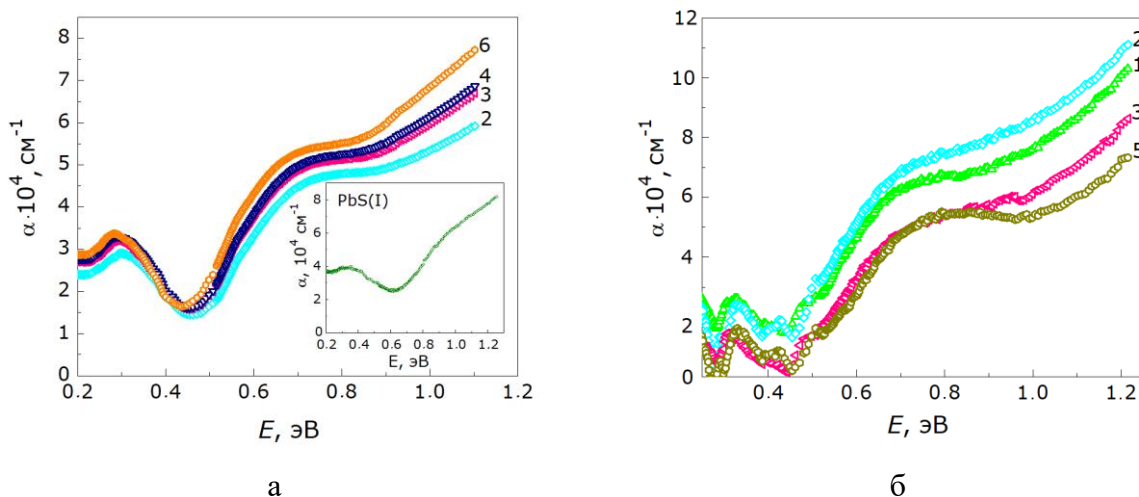


Рисунок 4.15 – Спектры поглощения пленок PbS(I, Co) (а) и PbS(I, Ni) (б), химически осажденных на стеклянную подложку при 353 К в течение 90 мин из реакционной смеси, содержащей хлорид кобальта (никеля), моль/л: 0.001 (1), 0.002 (2), 0.004 (3), 0.008 (4), 0.012 (5), 0.02 (6)

Используя спектры поглощения пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), проанализируем эволюцию величины ширины запрещенной зоны E_g исследуемых образцов, полученных из реакционной смеси с увеличением концентрации соли переходного металла. Учитывая, что сульфид свинца представляет собой полупроводник с прямыми межзонными переходами [43], то для определения ширины запрещенной зоны удобно использовать графический метод (график Таука), основанный на построении зависимости $(\alpha E)^2$ от E (рис. 4.16). Экстраполяция линейного участка на ось абсцисс позволяет определить величину E_g .

В разделе «3.5 Оптические исследования» была определена величина ширины запрещенной зоны пленки PbS(I), полученной из реакционной смеси, содержащей 0.15 моль/л NH_4I , которая составила $E_g = 0.78$ эВ. Исследование зависимостей, представленных на рисунке 4.16, выявило значительное влияние добавления соли переходного металла в реакционную смесь на ширину запрещенной зоны тонких пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni). Введение соли переходного металла в реакционную смесь PbS(I) существенно уменьшает ширину запрещенной зоны. Так, добавление соли кобальта в реакционную смесь приводит к монотонному уменьшению E_g до 0.53-0.49 эВ пленки PbS(I, Co) в широком концентрационном интервале, в частности от 0.002 до 0.02 моль/л (рис. 4.16а).

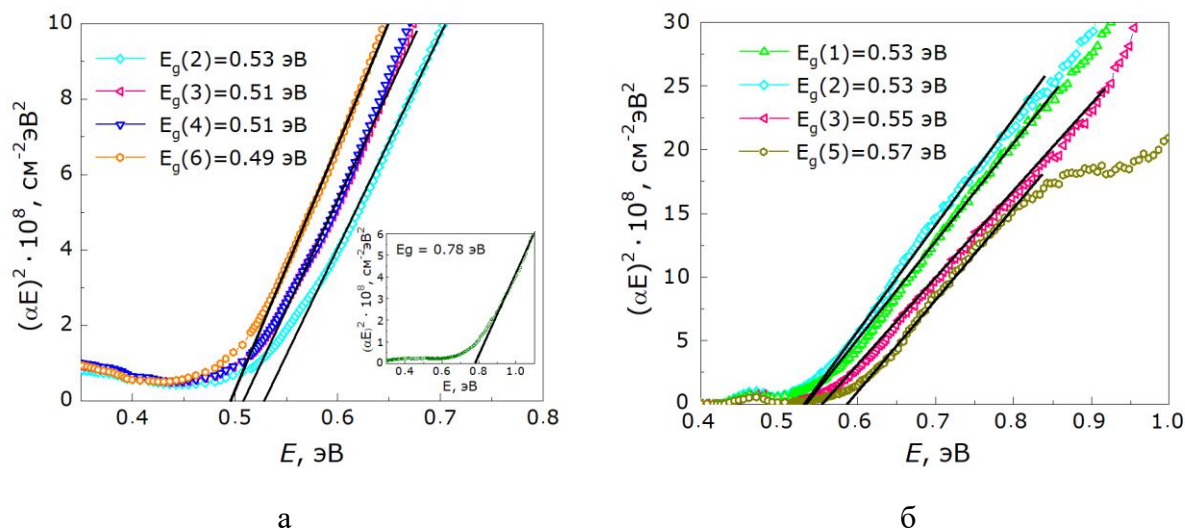


Рисунок 4.16 – Спектры поглощения пленок PbS(I, Co) (а) и PbS(I, Ni) (б), построенные в виде $(\alpha E)^2$ от E . Точка экстраполяции линейного участка экспериментальной кривой к оси абсцисс соответствует ширине запрещенной зоны E_g

Аналогичная тенденция наблюдалась и при химическом осаждении пленки в присутствии хлорида никеля, но в этом случае снижение происходило до меньшей величины $E_g = 0.53-0.57$ эВ по сравнению с пленкой PbS(I) (рис. 4.16б). Стоит отметить две особенности поведения ширины запрещенной зоны при введении переходного металла в пленку PbS(I). Во-первых, снижение ширины запрещенной зоны пленок PbS(I, Co) происходит во всем интервале концентраций CoCl_2 , а PbS(I, Ni) лишь до 0.002 моль/л NiCl_2 , дальнейшее же повышение содержания соли этого переходного металла сопровождается ростом E_g до 0.55-0.57 эВ. Во-вторых, критической концентрацией солей переходных металлов можно назвать 0.002 моль/л, введение которой в реактор обеспечивает обеим пленкам одинаковую величину E_g , равную 0.53 эВ. Уменьшение E_g в первом случае можно объяснить значительным снижением содержания йода с 2.7 ат. %, установленного для пленки PbS(I), до 1.75-1.47 ат. % для пленок PbS(I, Co) (табл. 4.3), а в пленках PbS(I, Ni) содержание йода уменьшается до 2.23 ат.% (табл. 4.4).

4.6 Фотоэлектрические свойства PbS(I, Co) и PbS(I, Ni)

Как установлено в настоящей работе, тонкопленочные слои PbS(I, Co), полученные химическим осаждением из реакционной смеси, содержащей помимо 0.15 моль/л NH_4I и достаточно высокие концентрации добавки в виде хлорида кобальта от 0.008 до 0.16 моль/л, не представляют значительного интереса с позиции расширения области их применения. Тем не менее, возможность относительно легко управлять свойствами поликристаллических полупроводниковых соединений посредством процесса легирования

открыла путь к созданию разнообразных полупроводниковых устройств и способствовала развитию таких передовых областей, как опто- и наноэлектроника, сенсорные технологии и солнечная энергетика.

Как показано в публикациях по легированию Ca, Fe, Cr поликристаллических пленок PbS [161, 224, 228], вольтовая чувствительность U_S и темновое сопротивление R_T проявляют высокую восприимчивость к присутствию примесей даже тысячных или сотых долей процента. Происходит это в результате морфологической и структурной модификации подсистемы дефектов, создающих уровни локализованных состояний в запрещенной зоне. При исследовании оптических свойств обсуждаемых пленок обнаружена модификация спектра локализованных состояний, и, следовательно, сдвига уровня Ферми, ведущего к изменению ширины запрещенной зоны, а, следовательно, функциональных свойств.

Для модификации пленок PbS(I) важен выбор воздействующего фактора, оказывающего влияние именно на дефекты, а необходимым условием его реализации является термодинамически неравновесный процесс синтеза, каковым и является, как уже отмечалось, химическое осаждение. В соответствии с принципами синергетики неравновесные условия получения ведут к образованию в пленке сульфида свинца различных макронеоднородностей (агрегатов, глобул, конусов и т.п.) вследствие процессов самоорганизации. С помощью монокристаллов эту задачу решить не удастся, но она решается при изготовлении активных электронных матриц в виде легированных тонких пленок PbS(I) на аморфных подложках, т.е. на стеклянных. Применительно к получению тонкопленочным слоям PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) в качестве такого фактора нами использованы низкие концентрации хлорида переходного металла, в частности, кобальта и никеля, в реакционной смеси.

Проанализируем полученные нами экспериментальные результаты, касающиеся фотоэлектрических характеристик пленок PbS, осажденных из реакционной смеси при варьировании концентрации хлорида кобальта (никеля) в более узком интервале концентраций (от 0.001 до 0.02 моль/л) и фиксированном содержании йодида аммония (0.15 моль/л).

На рисунке 4.17 приведены зависимости темнового сопротивления R_T (а) и вольтовой чувствительности U_S (б) пленок сульфида свинца от концентрации йодида аммония и хлорида кобальта либо никеля в реакционной смеси.

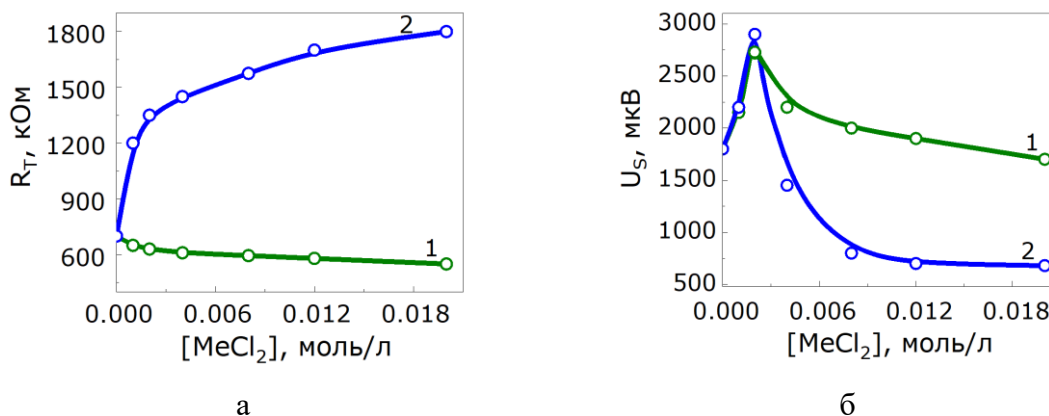


Рисунок 4.17 – Зависимости темнового сопротивления R_T (а) и вольтовой чувствительности U_s (б) элементов размером 5×5 мм на основе пленок $\text{PbS}(\text{I}, \text{Co})$ (1), $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$ (2) от концентрации MeCl_2 в реакционной ванне

Введение ионов переходного металла в реакционную смесь без анионной добавки не оказывает серьезного влияния на темновое сопротивление пленки PbS . Увеличение концентрации CoCl_2 или NiCl_2 способствует повышению R_T от ~ 10 до 250 кОм. Комбинация анионной (Γ) и катионной (Me^{2+}) составляющих в реакторе демонстрирует различное поведение темнового сопротивления у исследуемых пленок. Так, добавление соли хлорида кобальта в реактор способствует незначительному монотонному снижению темнового сопротивления с 700 кОм до 500 кОм (1), а введение соли хлорида никеля приводит к повышению R_T с 700 до 1600 кОм (2).

Концентрация галогенидной соли в реакционной смеси выбрана не случайно. Индивидуальная добавка йодида аммония дает максимум вольтовой чувствительности, равной ~ 1800 мкВ, при содержании NH_4I в реакторе 0.15 моль/л. Введение только соли хлорида переходного металла не оказало положительного влияния на фоточувствительные свойства слоев PbS , вольтовая чувствительность которых в этом случае не превышала 100 мкВ. Нами обнаружен синергетический эффект, заключающийся в получении вольтовой чувствительности, осажденных в присутствии *двух видов допантов* пленок $\text{PbS}(\text{I}, \text{Co})$ и $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$, существенно выше нежели суммарная вольтовая чувствительность, которую можно получить при использовании либо йодида аммония, либо соли кобальта (никеля). Как видно из графической зависимости (рис. 4.17 б), для вольтовой чувствительности отмечается выраженный максимум, составляющий около 2700 мкВ и 2900 мкВ, соответствующий концентрации 0.002 моль/л CoCl_2 и NiCl_2 соответственно. В известной нам литературе такое значительное сенсibiliзирующее действие введенной комплексной добавки на химически осажденные пленки PbS отсутствует. Дальнейшее повышение концентрации CoCl_2 или NiCl_2 в реакторе до 0.02 моль/л сопровождается снижением

вольтовой чувствительности до 1700 и 700 мкВ соответственно. Причем заслуживает внимания тот факт, что при введении в реактор 0.001-0.12 моль/л соли кобальта вольтовая чувствительность пленок PbS(I, Co), составляя 1900-2700 мкВ, превышает максимальное значение U_s , легированных лишь йодидом аммония (1800 мкВ). В случае замены соли кобальта на соль никеля лишь при двух концентрациях соли никеля (0.001 и 0.002 моль/л) вольтовая чувствительность пленок PbS(I, Ni) превышает максимум U_s тонкопленочного PbS(I), составляя 2200 и 2900 мкВ, т.е. 1.2-1.6 раза.

Наблюдаемое увеличение вольтовой чувствительности пленок PbS, одновременно допированных NH₄I и CoCl₂ (NiCl₂), вероятно, обусловлено повышением концентрации основных носителей заряда в полупроводниковых слоях PbS(I, Co) и PbS(I, Ni).

Исследование эффекта Холла в пленках PbS(I), легированные переходным металлом, показало, что носителями заряда во всем интервале магнитного поля $B = (0-5)$ Тл при 300К являются дырки. В рамках однозонной модели была оценена их концентрация носителей заряда, которая для пленки PbS(Co, I), полученной из реакционной смеси, содержащей 0.001 моль/л CoCl₂, составила 1.92×10^{17} см⁻³. Стоит отметить, что измеренная ранее нами концентрация носителей заряда для пленки PbS(I) составила лишь 6.9×10^{15} см⁻³, что в почти 28 раз ниже, чем у PbS(Co, I). Результаты исследования показывают, что введение дополнительной акцепторной примеси кобальта в кристаллическую структуру PbS(I) способствует образованию дополнительных носителей заряда в виде дырок [229].

В рамках проведенных измерений постоянной Холла также была определена подвижность носителей заряда, которая увеличилась с введением соли CoCl₂ с 0.36 до 1.28 см²/В·с, т.е. в 3.6 раза.

Полученные, таким образом, результаты показывают, что, несмотря на малое содержание внедренной катионной примеси кобальта в кристаллической структуре PbS(I), происходит рост концентрации и подвижности носителей заряда, обеспечивая высокие значения вольтовой чувствительности тонкопленочного сульфида свинца.

4.7 Рамановская и инфракрасная спектроскопия тонких пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni)

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) и инфракрасной спектроскопии были охарактеризованы особенности поверхностного состояния пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), химически осажденных при условиях, обеспечивающих максимальную вольтовую чувствительность (см. рис. 4.17).

Для сравнения наряду с КР спектрами обсуждаемых пленок на рисунке 4.18 приведены КР спектры нелегированной пленки PbS и пленки PbS(I), легированной донорной примесью, до 300 (а) и до 1200 (б) см^{-1} . Как видно из рисунка, КР спектры всех пленок содержат семь колебательных активных Рамановских мод с центрами около 72 и 74, 134, 179 и 171, 273, 433, 603, 964 см^{-1} , характерных для сульфида свинца, пояснения по которым с написанием реакций сделаны в разделе 3.4.

В то же время в спектрах комбинационного рассеяния пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), приведенных на рисунке 4.18а, отчетливо видны дополнительные линии, расположенные на частотах 67 и 65, 89 и 92, 109 и 107, 223 и 225 см^{-1} соответственно. Нами элементарным анализом установлено содержание йода в этих пленках, поэтому, как и в пленке PbS(I), можно предположить присутствие светочувствительной фазы йодида свинца PbI₂, идентификация которой представляет значительный интерес. Однако, несмотря на важность этой проблемы, существует лишь небольшое количество опубликованных противоречивых сведений, касающихся изучения комбинационного рассеяния света йодида свинца. Так, в КР спектре микрокристаллов PbI₂ обнаружены четыре линии, расположенные на частотах 75, 96, 112 и 164 см^{-1} , которые отнесены авторами [230] к модам колебаний E21, A11, A12 и 2E21. В спектре комбинационного рассеяния света выращенного монокристалла PbI₂ отчетливо видны линии на частотах 36, 60.05, 80.91, 104.05, 118.5, 176.1 и 223,6 см^{-1} , свидетельствуя о смещении колебаний положения полос КР спектра по сравнению с наноструктурами йодида свинца PbI₂ (~73.13, 96, 111, 164 и 213 см^{-1}) [192].

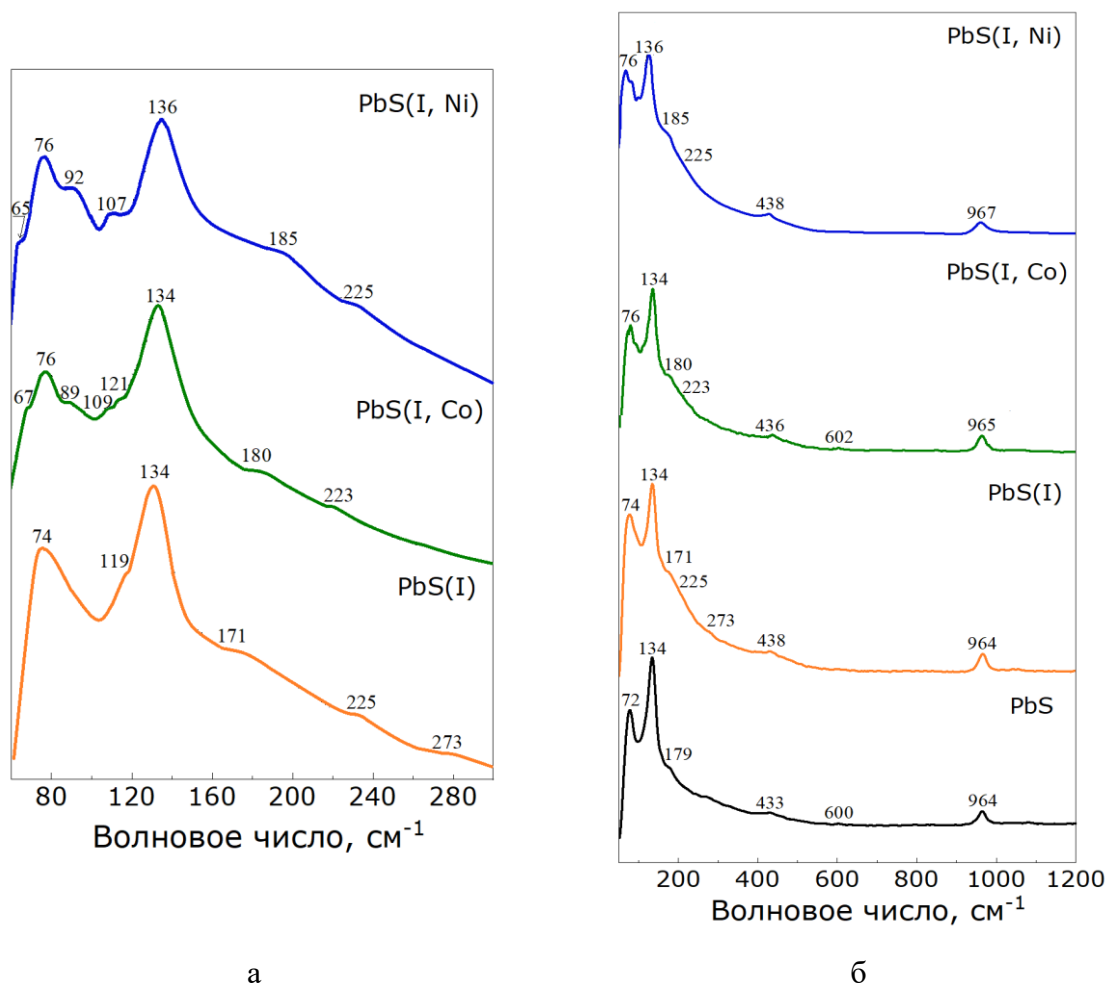


Рисунок 4.18 – Спектры комбинационного рассеяния до 300 (а) и до 1200 (б) см^{-1} пленок PbS, PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), химически осажденных в течение 90 мин на подложки из предметного стекла при $[\text{NH}_4\text{I}] = 0.15$ моль/л и $[\text{CoCl}_2] = [\text{NiCl}_2] = 0.002$ моль/л

По мнению [231], установленная на КР пектре полоса при 96 см^{-1} соответствует моде A_{1g} , а при 136 см^{-1} может быть обусловлена резонансным оптическим возбуждением молекул PbI_2 , а широкая полоса при 215 см^{-1} также характерна обсуждаемому соединению.

В статье [232] сообщается о том, что КР спектр кристалла PbI_2 содержит девять мод, три из которых являются акустическими и шесть оптическими модами, из которых A_{1g} ($\sim 96 \text{ см}^{-1}$) и E_g ($\sim 73 \text{ см}^{-1}$) являются активными в комбинационном рассеянии. Широкая полоса, которая может быть разложена на две компоненты при $\sim 106 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 112 \text{ см}^{-1}$, приписывается продольной полярной моде E_{u1} и продольной полярной моде A_{u1} соответственно. Причем усиление полосы Рамана A_{1g} намного выше в случае порошкового образца, чем для кристаллического, т.е. зависит от морфологии синтезированного йодида свинца.

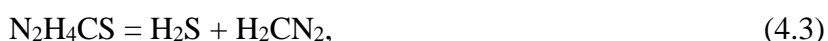
На КР спектрах плоскости скола (001) сверхтонких монокристаллов PbI_2 зарегистрированы пять полос с пиками на частотах 73, 95, 111, 167 и 214 см^{-1} в области 50–400 см^{-1} . Две основные полосы при 95 и 73 см^{-1} отнесены авторами [233] к колебательным модам A_{1g} деформации дыхания и колебательным модам E_g . Стоит обратить внимание, что пики спектра становятся слабее по мере уменьшения толщины от 100 нм до 10 нм, особенно это относится к частотам 167 и 214 см^{-1} .

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что характерные частоты на КР спектра, соответствующие сульфиду свинца (72-76 см^{-1}) идентифицированы, как принадлежащие йодиду свинца, в работах [230, 232], 134-136 см^{-1} в [231], а 171-185 см^{-1} в [192]. Надо полагать, что приведенные полосы КР спектров на частотах могут принадлежать как PbS , так и PbI_2 .

Слабые полосы на частотах 67 и 65 см^{-1} пленок $\text{PbS}(\text{I},\text{Co})$ и $\text{PbS}(\text{I},\text{Ni})$ согласуются с линиями на частоте 69.05 см^{-1} [192], 89 и 92 см^{-1} с 90.9-96 см^{-1} [192, 230-233], 109 и 107 см^{-1} с 104.05 и 106 см^{-1} [192, 232] и 223 и 225 см^{-1} с 223,6 см^{-1} [192]. свидетельствуя о незначительном смещении колебаний положения полос КР спектров полученных в настоящей работе тонкопленочных соединений и нахождении PbI_2 в их составе.

Инфракрасная спектроскопия представляет собой метод, позволяющий идентифицировать присутствие неизвестного химического соединения на поверхности пленки путем сравнения спектра примесей со спектрами известных веществ. ИК спектры, представленные на рисунке 4.19, дают возможность более детально охарактеризовать соединения, находящиеся на поверхности пленок PbS , $\text{PbS}(\text{I})$, $\text{PbS}(\text{I},\text{Co})$ и $\text{PbS}(\text{I},\text{Ni})$.

На спектрах пропускания всех обсуждаемых пленочных образцов наиболее ярко выражены полосы поглощения на частотах 724-738, 1941-1946 см^{-1} , отвечающие в соответствии с литературными сведениями (718.4 см^{-1} [234] и 1950 см^{-1} [235]) оксиду PbO и цианамиду PbCN_2 . Цианамид ионы CN_2^- являются побочным продуктом реакции гидролитического разложения тиомочевины в аммиачно-цитратной реакционной смеси при $\text{pH} = 12.2$ [1]. Следовательно, образование цианамида свинца PbCN_2 может протекать в соответствии с реакциями:



Полоса поглощения с волновым числом 942 см^{-1} , выявленная в нелегированной пленке PbS , соответствует валентным колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} с небольшим смещением в низкочастотную область по сравнению с частотой 966 см^{-1} [190], что указывает на присутствие сульфата свинца PbSO_4 . Наличие на поверхности PbS сульфатов было продемонстрировано ранее КР-спектроскопией.

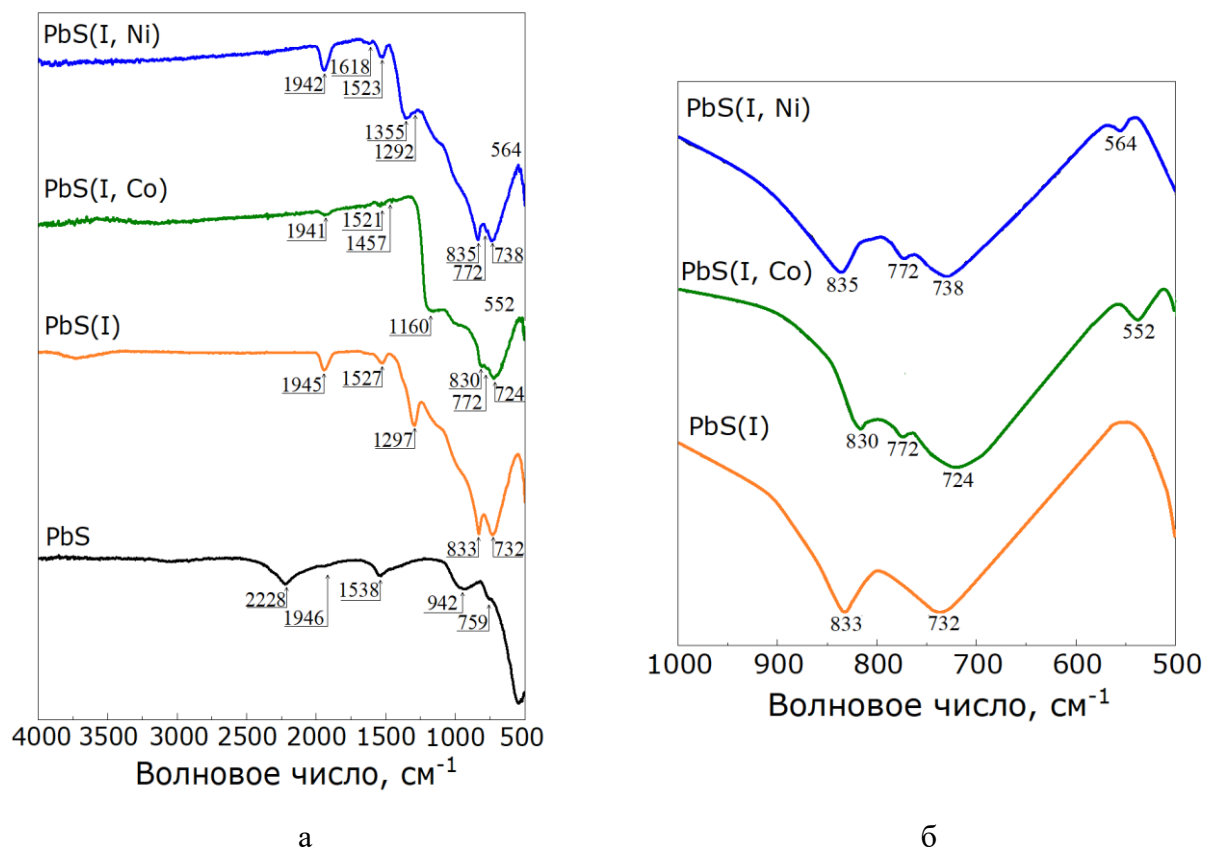
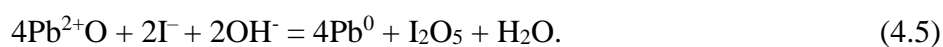


Рисунок 4.19 – Инфракрасные спектры до 4000 (а) и 1000 (б) см^{-1} пленок PbS, PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), химически осажденных в течение 90 мин на подложки из предметного стекла при $[\text{NH}_4\text{I}] = 0.15$ моль/л и $[\text{CoCl}_2] = [\text{NiCl}_2] = 0.002$ моль/л

Рассмотрим особенности ИК спектров пропускания фоточувствительных образцов PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni). Ранее было выдвинуто предположение о том, что соединения, содержащие йод, могут повышать фоточувствительность тонких пленок PbS. Введение йодида аммония в реакционную смесь приводит к появлению дополнительных полос поглощения у образцов PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni) на частотах колебаний 772, 830-835 и 1618 см^{-1} , которые, согласно литературным источникам, соответствуют валентным колебаниям йодат иона IO_3^- [236], пентаоксиду дийода I_2O_5 [237] и связи Pb-I [238] соответственно. Следует отметить, что в пленке PbS без использования легирующих добавок не обнаружены соединения, содержащие йод.

Образование I_2O_5 можно описать взаимодействием примесной фазы PbO, которая в щелочной среде выступает в качестве окислителя йодид-ионов I^- , протекающий по реакции:



В ходе исследований было установлено, что при дополнительном введении в реакционную среду наряду с анионной хлорида переходного металла в диапазоне частот от

552 до 564 см^{-1} в пленках $\text{PbS}(\text{I}, \text{Co})$ и $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$ появляются дополнительные полосы, характерные для оксидов CoO и NiO соответственно [236].

На ИК-спектрах в диапазоне частот от 1060-1400 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения с максимумами на частотах 1160, 1292 и 1297 см^{-1} в исследованных пленках $\text{PbS}(\text{I}, \text{Co})$, $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$, $\text{PbS}(\text{I})$ соответственно, что соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{S}$ [236]. Спектральные полосы поглощения в диапазоне 1527-1538 см^{-1} соответствуют колебаниям ацетат-ионов CH_3COO^- [239]. Полосу поглощения, обнаруженную при частоте 1355 см^{-1} на поверхности пленки $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$, предположительно можно отнести к валентным колебаниям ионов аммония NH_4^+ . Несмотря на то, что идентификация ионов аммония проводится на частоте в области 1390-1485 см^{-1} [240], в работе [241] максимум обнаружен на 1370 см^{-1} , что согласуется с полученным нами результатом.

Валентные колебания $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ обнаруженные на частоте 2228 см^{-1} , соответствующий 2230 см^{-1} [242], зарегистрированы в ИК спектрах PbS . Группа $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (NCO^-) относится к классу цианат-ионов, которые могут образовываться в результате взаимодействия карбонат-ионов с мочевиной, являющейся одним из продуктов гидролитического разложения тиомочевины в щелочной среде [1].

Таким образом, полученные результаты КР и ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что при введении в реакционную смесь комбинированной добавки NH_4I и CoCl_2 (NiCl_2) возникает синергетический эффект их действия, связанный не только с образованием оптически активных фаз PbI_2 и I_2O_5 , установленных в пленках $\text{PbS}(\text{I})$, но и образование дополнительных соединений в виде оксидов CoO и NiO , а также иодатов кобальта $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ и никеля $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$. Это, вероятно, является одной из главных причин увеличения фотоответа обсуждаемых пленок $\text{PbS}(\text{I}, \text{Co})$ и $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$ по сравнению с пленками $\text{PbS}(\text{I})$.

Выводы по главе 4

1. Путем анализа ионных равновесий в реакционной системе « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CoCl}_2$ (NiCl_2) – Na_3Cit – NH_4I – NH_4OH – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » определены преобладающие комплексные формы ионов кобальта (никеля) в зависимости от pH среды и концентрации хлорида переходного металла, а также концентрационные области образования твердых фаз PbS и CoS , PbS и NiS , что позволяет высказать предположение о возможности как легирования сульфида свинца кобальтом (никелем), так и формирования на его основе твердых растворов $\text{Co}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Ni}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$).

2. Термодинамическими расчетами показано, что область совместного осаждения PbS и NiS примерно в 2 раза превышает аналогичную область образования PbS и CoS , т.е. пленка $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ni})$ должна быть обогащена переходным элементом в большей степени, чем

PbS(I, Co). Доказательством служит элементный анализ, свидетельствующий о превышении содержания никеля (0.97 ат.%) по сравнению с кобальтом (0.62 ат.%) в пленке сульфида свинца.

3. На основе комплексных исследований топологии поверхности и фрактального анализа полупроводниковых пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) сделан вывод о преимущественном формировании пленок по механизму кластер-кластерной агрегации RLCA-моделью (Reaction Limited Cluster Aggregation), т.е. процесс их зародышеобразования идет из коллоидных частиц гидроксидов и сульфидов свинца, кобальта, никеля, находящихся в объеме раствора.

4. Рентгеноструктурными исследованиями пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) установлен немонотонный характер изменения параметра кристаллической решетки, свидетельствующий о протекании конкурирующих процессов замещения анионных и катионных составляющих, а также их внедрения в кристаллическую решетку PbS.

5. По результатам оптических исследований пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) с повышением содержания соли переходного металла в реакторе обнаружено уменьшение их ширины запрещенной зоны с 0.78 эВ, установленной для пленки PbS(I), до 0.51-0.49 эВ и до 0.53-0.57 эВ, обусловленных значительным снижением содержания йода с 2.7 ат. % до 1.75-1.47 ат.% и до 2.0-2.23 ат.% соответственно.

6. Показано, что химическое осаждение из аммиачно-цитратной реакционной смеси, содержащей переходный металл (Co или Ni) либо комбинацию 0.15 моль/л NH_4I с высокими концентрациями CoCl_2 (0.008 - 0.16 моль/л) не позволяет получить фоточувствительные пленки PbS. Применение комбинированной добавки 0.15 моль/л NH_4I и 0.002 моль/л CoCl_2 (NiCl_2) повышает вольтовую чувствительность пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) в 1.5 и 1.6 раза по сравнению с пленкой PbS(I) благодаря синергетическому эффекту действия донора (I^-) и акцептора (Co^{2+} или Ni^{2+}), обеспечивающих формирование на поверхности полупроводниковых слоев помимо PbI_2 , обнаруженного в пленке PbS(I), дополнительно светочувствительных йодсодержащих соединений (IO_3^- , I_2O_5) и оксидов переходных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование химического осаждения пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) с целью установления взаимосвязей между условиями получения, морфологией, составом, структурой, электрофизическими и функциональными свойствами. Получены значимые для физической химии полупроводникового материаловедения результаты, позволяющие сделать следующие обобщения и выводы:

– впервые продемонстрировано влияние материала подложки (кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), поликор, SiO₂/Si, Ge n-тип, Ge p-тип, ИТО/стекло, Au/стекло ситалл, кварцевое стекло) на структурно-морфологические характеристики пленки PbS, определяемые различными условиями зарождения и механизмом их роста, причем рельеф пленочного покрытия не наследует рельеф подложки;

– установлено ингибирующее действие легирующей добавки в виде NH₄I на химическое осаждение сульфида свинца, сопровождающееся снижением эффективной константы скорости образования твердой фазы PbS в объеме реакционной смеси с $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и уменьшением толщины пленок от 490 до 120 нм;

– химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной смеси при использовании йодида аммония в пределах 0.05-0.3 моль/л, а также в комбинации с солью переходного металла (CoCl₂, NiCl₂) в диапазоне концентраций от 0.001 до 0.16 моль/л получены пленки PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) толщиной 120-490 нм;

– впервые полнопрофильным анализом рентгенограмм и программного моделирования, применяя одно- либо двухфазную модель, рассчитаны основные структурные характеристики (параметр кристаллической решетки, текстурированность, средние микродеформации, размер областей когерентного рассеяния, микронапряжения, возникающие за счет деформации кристаллической решетки) пленок PbS, химически осажденных на подложках различной природы, а также PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni);

– исследованиями эффекта Холла показано, что носителями заряда в нелегированной пленке PbS при 300К являются электроны, концентрация которых составляет $4.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при содержании йода (1.1-1.2 ат.%) в пленках PbS происходит инверсия типа проводимости с *n*- на неустойчивый *p*-, сопровождающаяся уменьшением концентрации носителей заряда до $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т.е. наблюдается самокомпенсация за счет увеличения собственных дефектов при легировании йодом пленок PbS, являясь новым методом управления свойствами полупроводниковых соединений A^{IV}B^{VI};

– установлено, что даже при “следовом” содержании внедренной катионной примеси кобальта (никеля) в кристаллическую решетку пленки PbS(I) наблюдается рост вольтовой чувствительности соответственно в 1.5 и 1.6 раз за счет образования на поверхности помимо PbI₂ фотоактивных фаз I₂O₅ и йодат-ионов IO₃⁻, формирование которых обусловлено синергетическим эффектом, возникающим при химическом осаждении из аммиачно-цитратной реакционной смеси в присутствии комбинированной добавки NH₄I с CoCl₂ (NiCl₂).

Перспективы, рекомендации дальнейшей разработки темы:

С точки зрения фундаментальных исследований перспективность дальнейшего развития настоящей диссертационной работы может быть связана с возможностью модификации в процессе химического осаждения электронных, оптических и функциональных свойств тонких пленок PbS и PbSe путем легирования анионами (Cl⁻, Br, I) или катионами переходных (Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) и редкоземельных (La, Ce, Pr, Nd и др.) металлов, либо используя комбинированные добавки, включающие анионную и катионную компоненты. Кроме легирования, значительный теоретический и практический интерес представляет изучение влияния полупроводниковых материалов подложек с различной шириной запрещенной зоны (арсенидов галлия GaAs ($E_g = 1.45$ эВ) и индия InAs ($E_g = 0.356$ эВ), фосфида галлия GaP ($E_g = 2.26$ эВ), антимонидов индия InSb ($E_g = 0.18$ эВ) и галлия GaSb ($E_g = 0.79$ эВ) при $T = 273$ К на структурно-морфологические и функциональные свойства тонких пленок PbS и PbSe.

Легированные тонкопленочные соединения PbS и PbSe могут существенно расширить область их приложения в качестве потенциальных компонентов для создания эффективных фотодетекторов и фотоприемных устройств, работающих в ближнем и дальнем инфракрасном диапазонах спектра, солнечных элементов с высоким коэффициентом полезного действия, термоэлектрических преобразователей, а использование полупроводниковых подложек – эффективных гетероструктур для мощных полевых транзисторов с повышенным коэффициентом усиления в коротковолновой части сантиметрового и миллиметрового диапазонах длин волн.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 218 с.
2. Hodes, G. Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films / G.Hodes. – CRC press, 2002. – 388p.
3. Ali, G.G. Structure and Optical properties of Lead Sulfide (PbS) Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique: A Review / G.G. Ali, T.A Aswad // Structure. – 2023. – Vol. 17. – Iss. 2. – P. 225-233.
4. Кайданов, В.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 1994 – Т. 28 – №. 3 – С. 369-393.
5. Ekinici, A. Chemical bath deposition of Co-doped PbS thin films for solar cell application / A. Ekinici, Ö. Şahin, S. Horoz // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Vol. 31. – Iss. 2. – P. 1210-1215.
6. Horoz, S. Synthesis of PbS and Ni-doped PbS thin films by CBD method and investigation of their structural, optical and photovoltaic properties / S. Horoz, A. Ekinici, O. Sahin // J. Ovonic res. – 2018. – Vol. 14. – Iss. 3. – P. 201-208.
7. Gorodetsky, A.E. The topography of surface and light transmission by quartz windows after exposure in a high-frequency discharge in deuterium and mixture of deuterium with nitrogen / A.E. Gorodetsky, A.V. Markin, V.L. Bukhovets, V.I. Zolotarevsky, R.Kh. Zalavutdinov, N.A. Babinov, A.M. Dmitriev, A.G. Razdobarin, E.E. Mukhin // Technical Physics. – 2021. – Vol. 66. – P. 288-297.
8. Varshneya, A.K. Fundamentals of inorganic glasses / A.K. Varshneya. – Academic Press Limited, 2013. – 571 p.
9. Bach, H. Thin films on glass / H. Bach, D. Krause. – Springer Science & Business Media, 2003. – 436 p.
10. Dobrovinskaya, E.R. Sapphire: material, manufacturing, applications / E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik. – Springer Science: Business Media, 2009. – 481 p.
11. Weldon R. An Introduction to Synthetic Gem Materials / R. Weldon. – Springer Science, 2018. – 480 p.
12. Mikhailenko, M.S. Study of the Influence of Ion-Beam Etching on the Surface Roughness of Single-Crystal Sapphire / M.S. Mikhailenko, A.E. Pestov, M.V. Zorina, A.K. Chernyshev, N.I.

Chkhalo, I.E. Shevchuk // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2023. – Vol. 17. – Iss. 6. – P. 1338-1342.

13. Баженов, Е.О. Размерная обработка керамических материалов комбинацией лазерных импульсов свободной генерации и модулированной добротности / Е.О. Баженов, К.В. Ражева, Е.Е. Русин // *Лазер*. – 2023. – С. 12-16.

14. Величко, Р. Перспективные материалы подложек для применения в модулях СВЧ / Р. Величко // *СВЧ-электроника*. – 2016. – №. 1 – С. 66–67.

15. Бесогонов, В.В. Уменьшение шероховатости поверхности ситалловой подложки до наноразмерных значений / В.В. Бесогонов, И.Н. Скворцова // *Известия высших учебных заведений. Приборостроение*. – 2009. – Т. 52. – №. 9. – С. 73-76.

16. Ruzyllo J. *Semiconductor Glossary: A Resource for semiconductor community* / J. Ruzyllo. – World Scientific, 2016. – 264 p.

17. Siffert, P. *Silicon: evolution and future of a technology* / P. Siffert, E. Krimmel. – Springer Science & Business Media, 2004. – 548 p.

18. Гревцов, Н.Л. Влияние кристаллографической ориентации кремниевых пластин на механизм их анодирования / Н.Л. Гревцов, А.В. Клименко, А.Д. Гурбо, В.П. Бондаренко // *Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники*. – 2020. – Т. 18. – №. 1. – С. 59-66.

19. Сизов, А.Л. Технология подготовки германиевых подложек для гетероэпитаксии КРТ / А.Л. Сизов, И.Д. Бурлаков, Н.И. Яковлева, Е.Д. Коротаев, А.Е. Мирофьянченко // *Вестник МИТХТ*. – 2013. – Т. 8. – №. 5. – С. 94-98.

20. Blanco, E. Refractive indices and extinction coefficients of p-type doped Germanium wafers for photovoltaic and thermophotovoltaic devices / E. Blanco, P. Martín, M. Domínguez, P. Fernández-Palacios, I. Lombardero, C. Sanchez-Perez, I. García, C. Algora, M. Gabás // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2024. – Vol. 264. – P. 112612.

21. Leem, J.W. Broadband antireflective germanium surfaces based on subwavelength structures for photovoltaic cell applications / J.W. Leem, Y.M. Song, J.S. Yu // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19. – Iss. 27. – P. 26308-26317.

22. Крылов, П.Н. Оптические свойства пленок ИТО, полученных высокочастотным магнетронным напылением с сопутствующей ионной обработкой / П.Н. Крылов, Р.М. Закирова, И.В. Федотова // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47. – №. 10. – С. 1421-1424.

23. Жидик, Ю.С. Исследование прозрачных проводящих пленок ИТО и отработка технологии их получения / Ю.С. Жидик, П.Е. Троян // *Физика и технические приложения волновых процессов*. – 2012. – №. 11. – С. 188-189.

24. Golan, Y., Margulis L., Rubinstein I. Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology / Y. Golan, L. Margulis, I. Rubinstein // *Surface Science*. – 1992. – Vol. 264. – Iss. 3. – P. 312-326.
25. Кухлинг Х. Справочник по физике. Пер. с нем. / Х. Кухлинг. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
26. Хмыль А.А. Гальванические покрытия в изделиях электроники / А.А. Хмыль, В.Л. Ланин, В.А. Емельянов. – Минск: Интегралполиграф, 2017. – 453 с.
27. Corti, C.W. Commercial aspects of gold applications: from materials science to chemical science / C.W. Corti, R.J. Holliday // *Gold Bulletin*. – 2004. – Vol. 37. – P. 20-26.
28. Sinha, D. TEMPOS structures with gold nanoclusters / D. Sinha, A. Petrov, D. Fink, W.R. Fahrner, K. Hoppe, A. Chandra // *Radiation Effects and Defects in Solids*. – 2004. – Vol. 159. – Iss. 8-9. – P. 517-533.
29. Kaniukov, E.Y. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology / E.Yu. Kaniukov, J. Ustarroz, D.V. Yakimchuk, M. Petrova, H. Terryn, V. Sivakov, A.V. Petrov // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27. – Iss. 11. – P. 115305-115318.
30. Ivanou, D.K. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si (100) wafers and into nanopores in SiO₂/Si (100) structure / D.K. Ivanou, E.A. Streltsov, A.K. Fedotov, A.V. Mazanik, D. Fink, A. Petrov // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 490. – Iss. 2. – P. 154-160.
31. Jaeger, R.C. Thermal oxidation of silicon / R.C. Jaeger // *Introduction to microelectronic fabrication*. – 2001. – Vol. 2. – P. 43-54.
32. Зеленин, В.А. Контроль остаточных напряжений в структурах Si-SiO₂ / В.А. Зеленин // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. – 2012. – Т. 8. – С. 37-43.
33. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование пер. с нем. / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
34. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
35. Коломийцев, Ю.В. Интерферометры. Основы инженерной теории, применение / Ю.В. Коломийцев. – Л.: Машиностроение, 1976. – 296 с.
36. Douketis, C. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy / C. Douketis, Z. Wang, T.L. Haslett, M. Moskovits // *Physical Review B*. – 1995. – Vol. 51. – Iss. 16. – P. 11022-11032.
37. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Applied Crystallography*. – 1969. – Vol. 2. – Iss. 2. – P. 65-71.

38. Toby, B.H. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package / B.H. Toby, R.B. Von Dreele // *Journal of Applied Crystallography*. – 2013. – Vol. 46. – Iss. 2. – P. 544-549.
39. Хованский, А.Г. Полиномы Чебышёва и их обращения / А.Г. Хованский // *Математическое просвещение*. – 2013. – Т. 17. – С. 93-106.
40. Williamson, G.K. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // *Acta Metallurgica*. – 1953. – Vol. 1. – Iss. 1. – P. 22-31.
41. Mozafari, M. Effects of heat treatment on physical, microstructural and optical characteristics of PbS luminescent nanocrystals / M. Mozafari, F. Moztarzadeh, D. Vashae, L. Tayebi // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2012. – Vol. 44. – Iss. 7-8. – P. 1429-1435.
42. Weber, M.J. *Handbook Laser Science and Technology* / M.J. Weber. – CRC Press LLC, 2003. – 516 p.
43. Scanlon, W.W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys / W.W. Scanlon // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1959. – Vol. 8. – P. 423-428.
44. Singh, J. *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures* / J. Singh. – Cambridge University Press, 2003. – 531 p.
45. Khlyap, H. *Physics and technology of semiconductor thin film-based active elements and devices* / H. Khlyap. – Bentham Science Publishers, 2009. – 126 p..
46. Fouda, A.N. Structural and optical characterization of chemically deposited PbS thin films / A.N. Fouda, M. Marzook, H.M. Abd El-Khalek, S. Ahmed, E.A. Eid, A.B. El Basaty // *Silicon*. – 2017. – Vol. 9. – P. 809-816.
47. Bai, R. Highly crystalline p-PbS thin films with tunable optical and hole transport parameters by chemical bath deposition / R. Bai, D. Kumar, S. Chaudhary, D.K. Pandya // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 131. – P. 11-21.
48. Ali, S.M. Influence of gamma irradiation on the properties of PbS thin films / S.M. Ali, M.S. AlGarawi, S. Aldawood, S.A. Al Salman, S.S. AlGamdi // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – Vol. 171. – P. 108732.
49. Kumar, S. Characterization of vacuum evaporated PbS thin films / S. Kumar, T.P. Sharma, M. Zulfequar, M. Husain // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 325. – P. 8-16.
50. Nykänen, E. Growth of PbS thin films from novel precursors by atomic layer epitaxy / E. Nykänen, J. Laine-Ylijoki, P. Soininen, L. Niinistö, M. Leskelä, L.G. Hubert-Pfalzgraf // *Journal of Materials Chemistry*. – 1994. – Vol. 4. – Iss. 9. – P. 1409-1412.

51. Mondal, A. Cubic PbS thin films on TCO glass substrate by galvanic technique / A. Mondal, N. Mukherjee // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – Iss. 21-22. – P. 2672-2674.
52. Xiao Y. Study of the quasi-single crystalline lead sulfide film deposited by magnetron sputtering and its infrared detecting characteristics / Y. Xiao, T. Xu, M. Zhang, Y. Zhou, D. Chen, X. Bao, X. Zeng // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2022. – Vol. 33. – Iss. 20. – P. 16029-16044.
53. Rosario, S.R. Ag-doped PbS thin films by nebulizer spray pyrolysis for solar cells / S. R. Rosario, I. Kulandaisamy, K.D. Kumar, K. Ramesh, H.A. Ibrahim, N.S. Awwad // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – Vol. 44. – Iss. 6. – P. 4505-4515.
54. Woo-García R.M. Structure, morphology, and local photoelectrical characterization of PbS films grown by SILAR / R.M. Woo-García, A.L. Herrera-May, L. García-González, L. Martínez-Cervantes, F. Caballero-Briones, F. López-Huerta, C. Guarneros-Aguilar // *Materials Letters*. – 2022. – Vol. 314. – P. 131844.
55. Alanyalıoğlu, M. Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition / M. Alanyalıoğlu, F. Bayrakçeken, Ü. Demir // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – Iss. 26. – P. 6554-6559.
56. Markov, V.F. The influence of iodide addition on the composition, morphology, crystal structure, and semiconductor and photoelectric properties of PbS films / V.F. Markov, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, A.V. Beltseva, I.O. Selyanind, I.V. Baklanova // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Vol. 24. – Iss. 26. – P. 16085-16100.
57. Chalapathi, U. Chemically grown highly crystalline PbS thin films with ethylenediamine tetraacetic acid complexing agent / U. Chalapathi, S.H. Park, W.J. Choi // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2021. – Vol. 134. – P. 106022.
58. Abdallah, B. PbS thin films prepared by chemical bath deposition: effects of concentration on the morphology, structure and optical properties / B. Abdallah, R. Hussein, N. Al-Kafri, W. Zetoun // *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. – 2019. – Vol. 43. – P. 1371-1380.
59. Beggas, A. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath / A. Beggas, Z. Becer, R. Ahmim, M.S. Aida // *Defect and Diffusion Forum*. – 2019. – Vol. 397. – P. 125-140.
60. Sahadevan, J. Structural, morphology and optical properties of PbS (Lead Sulfide) thin film / J. Sahadevan, E. Muthu, K. Kulathuraan, S. Arumugam, K. Ikhyun, B.S. Pratha // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 64. – P. 1849-1853.

61. Hone, F.G. Six complexing agents and their effects on optical, structural, morphological and photoluminescence properties of lead sulphide thin films prepared by chemical route / F.G. Hone, F.B. Dejene // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 201. – P. 321-328.
62. Contreras-Rascón, J.I. Characterisation of chemical bath deposition PbS nanofilms using polyethyleneimine, triethanolamine and ammonium nitrate as complexing agents / J.I. Contreras-Rascón, J. Díaz-Reyes, S. Luna-Suárez, R.C. Carrillo-Torres, R. Sánchez-Zeferino // *Thin Solid Films*. – 2019. – Vol. 692. – P. 137609-137617.
63. Popov, G. Atomic layer deposition of PbS thin films at low temperatures / G. Popov, G. Bačić, M. Mattinen, T. Manner et al. // *Chemistry of Materials*. – 2020. – Vol. 32. – Iss. 19. – P. 8216-8228.
64. Сарыева, Р.Х. Наноструктурированные пленки Pb (S, O): синтез, механизм осаждения и оптические свойства / Р.Х. Сарыева, Н.С. Кожевникова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Маркова, В.И. Воронин, О.А. Липина, АН. Еняшин, В.Г. Бамбуров // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – №. 12. – С. 1776-1782.
65. Kozhevnikova, N.S. The effect of sulfur precursor on the morphology, properties and formation mechanism of chemical bath deposited $Pb_{1+x}S$ thin solid films / N.S. Kozhevnikova, L.N. Maskaeva, A.N. Enyashin, A.A. Uritskaya, A.V. Pozdin, V.I. Voronin, I.O. Selyanin, E.V. Mostovshchikova, V.F. Markov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 305. – P. 127936
66. Gaiduk, A.P. Chemical bath deposition of PbS nanocrystals: Effect of substrate / A.P. Gaiduk, P.I. Gaiduk, A.N. Larsen // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – Iss. 12. – P. 3791-3795.
67. Sanchez-Martinez, A. Morphological, structural, and electrical properties of PbS thin films deposited on HfO_2 , SiO_2 , and Al_2O_3 for TFTs applications / A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, D.E. Guzmán-Caballero, J.A. Avila-Avendano, C.E. Pérez-García, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez Bon // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 13. – P. 18898-18904.
68. Fainer, N.I. Growth of PbS and CdS thin films by low-pressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates / N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Yu.M. Romyantsev, E.G. Salman, F.A. Kuznetsov // *Thin solid films*. – 1996. – Vol. 280. – Iss. 1-2. – P. 16-19.
69. Маскаева, Л.Н. Влияние условий гидрохимического осаждения тонких пленок ZnSe на их морфологию и внутренние механические напряжения / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Е.А. Федорова, М.В. Кузнецов // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91. – №. 9. – С. 1346-1356.

70. Маскаева, Л.Н. Влияние природы подложки на состав пленок CdPbS и механические напряжения на интерфейсе “пленка–подложка” / Л.Н. Маскаева, А.В. Поздин, В.Ф. Марков, В.И. Воронин // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54. – №. 12. – С. 1309-1319.
71. Маскаева, Л.Н. Особенности состава и морфологии пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, сформированных на различных подложках / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.В. Поздин, В.И. Воронин, М.В. Кузнецов, О.А. Липина // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – №. 12. – С. 2157-2168.
72. Андриевский, Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – № 1. – С. 57-77.
73. Atwa, D.M.M. Optical, structural and optoelectronic properties of pulsed laser deposition PbS thin film / D.M.M. Atwa, I.M. Azzouz, Y. Badr // Applied Physics B. – 2011. – Vol. 103. – P. 161-164.
74. Obaid, A.S. Nanocrystal PbS thin film growth by solid-vapor deposition / A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan / Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun. – 2012. – Vol. 6. – P. 422-426.
75. Lv, Q. High Detectivity of PbS Films Deposited on Quartz Substrates: The Role of Enhanced Photogenerated Carrier Separation / Q. Lv, R. Li, L. Fan, Z. Huang, Z. Huan, M. Yu, H. Li, G. Liu, G. Qiao, J. Liu / Sensors. – 2023. – Vol. 23. – Iss. 20. – P. 8413-8426.
76. Городецкий, А.Е. Топография поверхности и пропускание света кварцевыми окнами после экспозиции в высокочастотном разряде в дейтерии и смеси дейтерия с азотом / А.Е. Городецкий, А.В. Маркин, В.Л. Буховец, В.И. Золотаревский, Р.Х. Залавутдинов, Н.А. Бабинов, А.М. Дмитриев, А.Г. Раздобарин, Е.Е. Мухин // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91. – №. 2. – С. 299-307.
77. Beijing Zhong Cheng Quartz Glass Co., Ltd: Плавленный кварц. Техническая характеристика. URL: <http://zcg-quartz.ru/quartz-1.html>.
78. Малюков, С.П. Физико-технологические аспекты изготовления изделий из сапфира / С.П. Малюков, С.Н. Нелина, В.А. Стефанович. – LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2012. – 172 с.
79. Буткевич, В.Г. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца / В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус // Прикладная физика. – 2001. – Т. 6. – С. 66-112.
80. Osharov, A. Chemical solution deposited PbS thin films on Si (100) / A. Osharov, Y. Golan // Physica status solidi C. – 2008. – Vol. 5. – Iss. 11. – P. 3431-3436.
81. Kaci, S. Preparation and room temperature photoluminescence characterization of PbS/Si (100) thin films / S. Kaci, A. Keffous, L. Guerbous, M. Trari / Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 520. – Iss. 1. – P. 79-82.

82. Дэвис, Дж. Л. Гетеропереходы Ge-эпитаксиальный-PbS / Дж. Л. Дэвис, М.К. Нопр // Журнал прикладной физики. – 1966. – Т. 37. – №. 4. – С. 1670-1674.
83. Osharov, A. Surface termination control in chemically deposited PbS films: nucleation and growth on GaAs (111) A and GaAs (111) B / A. Osharov, M. Matmor, N. Froumin, N. Ashkenasy, Y. Golan // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – Iss. 33. – P. 16501-16508.
84. Murza, V. Liquid flow deposition of PbS films on GaAs (100) / V. Murza, O. Friedman, L. Vradman, Y. Golan // CrystEngComm. – 2018. – Vol. 20. – Iss. 26. – P. 3765-3771.
85. Ji, J. Deposition and characteristics of PbS thin films by an in-situ solution chemical reaction process / J. Ji, H. Ji, J. Wang, X. Zheng, J. Lai, W. Liu, T. Li, Y. Ma, H. Li, S. Zhao, Z. Jin // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 590. – P. 124-133.
86. Perez-García, C.E. Chemical deposition of ITO/CdS/PbS/C for low voltage photosensor applications / C.E. Perez-García, S. Meraz-Dávila, E.A. Chávez-Urbiola, I.R. Chávez-Urbiola, F. Willars-Rodríguez, R. Ramírez-Bon, Y. Vorobiev // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Vol. 13. – Iss. 4. – P. 3452-3459.
87. Fan, L. In situ growth of metal-sulfide film with solvent-free element-direct reaction: the case of PbS on ITO / L. Fan, P. Wang, Q. Guo, Z. Zhang, M. Li, H. Han, S. Xu, D. Zhang, Z. Zheng, J. Yang // RSC advances. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 107. – P. 88141-88148.
88. Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
89. Макмиллан, П.У. Стеклокерамика / П.У. Макмиллан. – Мир, 1967. – 264с.
90. Китаев, Г.А. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевинной из водных растворов / Г.А. Китаев, Т.П. Большикова, Г.М. Фофанов // Тр. Уральского политехнического института. – 1968. – № 170. – С. 113-126.
91. Борисова, Е.С. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение пленок $Co_xPb_{1-x}S$ / Е.С. Борисова, А.В. Поздин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 69. – №. 2. – С. 69-79.
92. Борисова, Е.С. Анализ ионных равновесий и определение граничных условий образования твердых растворов в системе PbS-NiS / Е.С. Борисова, А.В. Поздин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 68. – №. 12. – С. 13-22.
93. Поздин, А.В. Термодинамическая оценка возможности образования твердых растворов $Mn_xPb_{1-x}S$ химическим осаждением / А.В. Поздин, А.В. Бельцева, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 68. – №. 12. – С. 23-31.
94. Маскаева, Л.Н. Гидрохимический синтез, структура и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения $Me_xPb_{1-x}S$ (Me-Zn, Cd, Cu, Ag): дис. –

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, 2004, 387 с.

95. Martell, A.E. Metal complexes in aqueous solutions / A.E. Martell, R.D. Hancock. – N.Y.-London: Plenum Press, 1996. – 253 p.

96. Butler, J.N. Ionic equilibrium / J.N. Butler. – London: Addison-Wesley publishing company, 1964. – 576 p.

97. Егоров, А.М. Температурная зависимость произведений растворимости / А.М. Егоров // Журн. неорган. химии. – 1957. – Т. 2. – №.2. – С. 460-464.

98. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, В.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский. – М.: Атом, 1971. – 240 с.

99. Марков, В.Ф. Температурная зависимость констант ионизации цианамидов и ее влияние на область образования халькогенидов металлов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Т.В. Виноградова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2002. – №. 1. – С. 84-86.

100. Марков, В.Ф. Определение температурных зависимостей констант гидролитического разложения тио-и селеномочевины / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.Г. Дивинская, И.М. Морозова // Вестник УГТУ-УПИ, серия химическая. – 2003. – №. 23. – С.120-125.

101. Markov, V.F. Nucleation and mechanism of metal sulfide film growth using deposition by thiocarbamide / V.F. Markov, L.N. Maskaeva // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – Vol. 63. – P. 1523-1532.

102. Аксельруд, Н.В. Правило постоянства произведения активностей простых (гидратированных) ионов металла и гидроксоионов в гетерогенной системе $M^{n+}-M(OH)^{m-}_{n+m}-M(OH)_n-H_2O$ / Н.В. Аксельруд // Доклады Академии наук. – Российская академия наук. – 1960. – Т. 132. – №. 5. – С. 1067-1070.

103. Patnaik, P. Handbook of inorganic chemicals / P. Patnaik. – New York: McGraw-Hill, 2003. – 1125 p.

104. Cerofolini, G.F. Physical Chemistry of in and on Silicon / G.F. Cerofolini, L. Meda. – Springer Science & Business Media, 2012. – 122 p.

105. Хавин, З.Я. Краткий химический справочник. Изд.2-е / З.Я. Хавин, В.А. Рабинович. – Ленинградское отделение: Химия, 1978. – 392 с.

106. Taira, K. Lateral solid-phase epitaxy of oxide thin films on glass substrate seeded with oxide nanosheets / K. Taira, Y. Hirose, S. Nakao, N. Yamada, T. Kogure, T. Shibata, T. Sasaki, T. Hasegawa // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – Iss. 6. – P. 6145-6150.

107. Inorganic chemistry / M. Weller, M.T. Weller, T. Overton [et al.]. – Oxford University Press: USA, 2014. – p. 875.

108. Марков, В.Ф. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – №. 7. – С. 1523-1532.

109. De Leon, A. Theoretical study of the interaction between PbS and triethanolamine as its complexing agent / A. De Leon, M.C. Acosta-Enríquez, S.J. Castillo, A. Apolinar-Iribe // Journal of Sulfur Chemistry. – 2012. – Vol. 33. – Iss. 4. – P. 391-396.

110. Maskaeva, L.N. Influence of calcium doping on structural, morphological and optical properties of chemically deposited PbS films / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, S. Santra // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 766. – P. 402-409.

111. Маскаева, Л.Н. Структура, оптические и фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца, легированных стронцием и барием / Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Е.Э. Лекомцева, П.С. Богатова, В.Ф. Марков // Физика и техника полупроводников. – 2020. – Т. 54. – №. 10. – С. 1041-1051.

112. Маскаева, Л.Н. Влияние комбинированной добавки $KMnO_4$ и NH_4I на фоточувствительные свойства пленок PbS / Л.Н. Маскаева, А.В. Бельцева, О.С. Ельцов, И.В. Бакланова, И.А. Михайлов, В.Ф. Марков // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131. – №. 10. – С. 1380–1389.

113. Tohidi, T. Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions / T. Tohidi, K. Jamshidi-Ghaleh, A. Namdar, R. Abdi-Ghaleh // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2014. – Vol. 25. – P. 197-206.

114. Селянина, А.Д. Состав, структура, функциональные свойства пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, химически осажденных с использованием галогенидов кадмия: дис. – б. и., 2023. 146 с.

115. Podlipnov, V.V. Etching of silicon dioxide in off-electrode plasma using a chrome mask / V.V. Podlipnov, V.A. Kolpakov, N.L. Kazanskii // Computer Optics. – 2016. – Vol. 40. – Iss. 6. – P. 830-836.

116. Keller, A. The morphology of amorphous SiO_2 surfaces during low energy ion sputtering / A. Keller, S. Facsko, W. Möller // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21. – Iss. 49. – P. 495305-495312.

117. Аюпова, А.Х. Влияние химической обработки на топографию поверхности стекла при его подготовке к иммобилизации биомолекул / А.Х. Аюпова, Р.Р. Гарафутдинов, А.В.

Чемерис, Р.Ф. Талипов // Вестник Башкирского университета. – 2012. – Т. 17. – №. 4. – С. 1677-1682.

118.Duan, B. Surface roughness of optical quartz substrate by chemical mechanical polishing / B. Duan, J. Zhou, Y. Liu, M. Sun, Y. Zhang // Journal of Semiconductors. – 2014. – Vol. 35. – Iss. 11. – P. 116001-1-1166001-5.

119.Mustafa, M.Y. Effect of surface roughness on adhesion strength in ultrasonic soldering of glass / M.Y. Mustafa, I. Hilmy, E.Y.T. Adesta // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2015. – Vol. 10. – Iss. 21. – P. 9736-9743.

120.Волковский, Ю.А. Исследование состояния приповерхностного слоя полированных кремниевых подложек методом рентгеновской рефлектометрии в зависимости от методов их очистки / Ю.А. Волковский, А.Ю. Серегин, М. Folomeshkin, П.А. Просеков, М.Д. Павлюк, Ю.В. Писаревский, А.Е. Благов, М.В. Ковальчук // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – №. 9. – С. 40-48.

121.Coffinier, Y. Effect of surface roughness and chemical composition on the wetting properties of silicon-based substrates / Y. Coffinier, G. Piret, M.R. Das, R. Boukherroub // Comptes Rendus Chimie. – 2013. – Vol. 16. – Iss. 1. – P. 65-72.

122.ООО Тензор: Ситалл. Техническая характеристика. URL: <http://ipelectron.ru>.

123.Welljoin: Лабораторное прозрачное проводящее стекло с покрытие ИТО. Техническая характеристика. URL: <http://welljoin.com>.

124.Pal, P. High speed silicon wet anisotropic etching for applications in bulk micromachining: a review / P. Pal, V. Swarnalatha, A.V. Narasimha Rao, A.K. Pandey, H. Tanaka, K. Sato // Micro and Nano systems letters. – 2021. – Vol. 9. – P. 1-59.

125.Garfias, C.S. Dissolution Depth and Surface Morphological Alterations in Ultrathin Glass Ceramic Etched with Different Hydrofluoric Acid-etching Protocols / C.S. Garfias, D.G. Fernando // Journal of Adhesive Dentistry. – 2021. – Т. 23. – №. 6. –P. 579-587.

126.Болотнов, А.С. Способ химической обработки ситаллового моноблока кольцевого лазера / А.С. Болотнов // Политехнический молодежный журнал. – 2020. – №. 4. – С. 1-10.

127.Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. – Наука, 1991. – 134с.

128.Feder, J. Fractals / J. Feder. – New York: Plenum Press, 1988. – 283 p.

129.Шугуров, А.Р. Механизмы периодической деформации системы «пленка подложка» под действием сжимающих напряжений / А.Р. Шугуров, А.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – №. 3. – С. 23-32.

130.Choudhury, N. Structural characterization of lead sulfide thin films by means of X-ray line profile analysis / N. Choudhury, B.K. Sarma // Bulletin of Materials Science. – 2009. – Vol. 32. – P. 43-47.

131. Wang, Y. PbS in polymers. From molecules to bulk solids / Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski // *The Journal of Chemical Physics*. – 1987. – Vol. 87. – Iss. 12. – P. 7315-7322.
132. Вейс, А.Н. Энергетический спектр и свойства сульфида свинца с имплантированным кислородом / А.Н. Вейс // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. – 2015. – Т.1. – С. 9-20.
133. Шугуров, А.Р. Механизмы возникновения напряжений в тонких пленках и покрытиях / А.Р. Шугуров, А.В. Панин // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – №. 12. – С. 1971-1994.
134. Freund, L.B. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution / L.B. Freund, S. Suresh. – Cambridge university press, 2004. – 750 p.
135. Касимов, Ф.Д. Расчет упругих механических напряжений в неоднородных полупроводниковых структурах / Ф.Д. Касимов, А.Э. Лютфалибекова // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2002. – Т.1. – С. 13-14.
136. Auvazyan, G.E. Mechanical Stresses in SiO₂ of Polycrystalline Si / G.E. Auvazyan // *Physica status solidi a applied research*. – 2000. – Vol. 177. – Iss. 1. – P. R5-R6.
137. Дюжев, Н.А. Методика измерения механических напряжений в тонких пленках на пластине с помощью оптического профилометра / Н.А. Дюжев, А.А. Дедкова, Е.Э. Гусев, А.В. Новак. // *Изв. высших учеб. заведений. Электроника*. – 2016. – Т. 21. – №.4. – С. 367–371.
138. Khanzode, P.M. Highly photoresponsive visible light photodetector using nano PbS thin film on paper / P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, J.W. Dadge, K.A. Bogle // *Optik*. – 2021. – Vol. 226. – P. 165933-1659452.
139. Lee, S.M. Experimental Demonstration of in Situ Stress-Driven Optical Modulations in Flexible Semiconducting Thin Films with Enhanced Photodetecting Capability / S.M. Lee, W. Jang, B.C. Mohanty, J. Yoo et al. // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30. – Iss. 21. – P. 7776-7781.
140. Li, T. Room-temperature infrared photodetectors with zero-dimensional and new two-dimensional materials / T. Li, X. Tang, M. Chen // *Coatings*. – 2022. – Vol. 12. – Iss. 5. – P. 609.
141. Ghamsari, M.S. The influence of hydrazine hydrate on the photoconductivity of PbS thin film / M.S. Ghamsari, M.K. Araghi, S.J. Farahani // *Materials Science and Engineering: B*. – 2006. – P. 133. – Iss. 1-3. – P. 113-116.
142. Du, X. Effects of anion and cation doping on the thermoelectric properties of n-type PbS / X. Du, Y. Wang, R. Shi, Z. Mao, Z. Yuan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – Iss. 10. – P. 3512-3517.

143.Jiang, B. Realizing high-efficiency power generation in low-cost PbS-based thermoelectric materials / B. Jiang, X. Liu, Q. Wang, J. Cui, B. Jia, Y. Zhu et al. // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – Iss. 2. – P. 579-591.

144.Марков, В.Ф. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // *Журнал аналитической химии*. – 2001. – Т. 56. – №. 8. – С. 846-850.

145.Beatriceveena, T.V. Highly selective PbS thin film based ammonia sensor for inert ambient: In-situ Hall and photoelectron studies / T.V. Beatriceveena, E. Prabhu, A. Sree Rama Murthy, V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 456. – P. 430-436.

146.Chaudhary, A. PbS nanosculptured thin film for phase retarder, anti-reflective, excellent absorber, polarizer and sensor applications / A. Chaudhary, M. Klebanov, I. Abdulhalim // *Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 26. – Iss. 46. – P. 465703-465714.

147.Navale, S.T. Facile method of preparation of PbS films for NO₂ detection / S.T. Navale, D.K. Bandgar, M.A. Chougule, V.B. Patil // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – Iss. 9. – P. 6518-6527.

148.Günes, S. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles / S. Günes, K.P. Fritz, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, S. Kumar, G.D. Scholes // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – Vol. 91. – Iss. 5. – P. 420-423.

149.Goossens, V.M. Scalable fabrication of efficient pn junction lead sulfide quantum dot solar cells / V.M. Goossens, N.V. Sukharevska, D.N. Dirin, M.V. Kovalenko, M.A. Loi // *Cell Reports Physical Science*. – 2021. – Vol. 2. – Iss. 12. P.100655.

150.Tian, J. Quantum dots for biological imaging / J. Tian, W. Li // *Molecular Imaging: Fundamentals and Applications*. – 2013. – P. 501-511.

151.Espevik, S. Mechanism of photoconductivity in chemically deposited lead sulfide layers / S. Espevik, C. Wu, R.H. Bube // *Journal of applied physics*. – 1971. – Vol. 42. – Iss. 9. – P. 3513-3529.

152.Neustroev, L.N. On the Nature of Anomalous Properties of PbS-Type Photosensitive Polycrystalline Films / L.N. Neustroev, V.V. Osipov // *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*. – 1987. – Vol. 21. – Iss. 12. – P. 2159-216313

153.Veena, E. Effect of annealing on the properties of spray-pyrolysed lead sulphide thin films for solar cell application / E. Veena, K.V. Bangera, G.K. Shivakumar // *Applied Physics A*. – 2017. – Vol. 123. – P. 1-12.

154. Motlagh, Z.A. Effect of annealing temperature on optical and electrical properties of lead sulfide thin films / Z.A. Motlagh, M.E.A. Araghi // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 40. – P. 701-707.

155. Preetha, K.C. Behavior of chemically deposited PbS thin films subjected to two different routes of post deposition annealing / K.C. Preetha, T.L. Remadevi // *Materials Science in semiconductor processing*. – 2013. – Vol. 16. – Iss. 3. – P. 605-611.

156. Вейс, А.Н. Энергетический спектр халькогенидов свинца, имплантированных кислородом / А.Н. Вейс, З.М. Дашевский, М.П. Руленко // *Неорганические материалы*. – 1992. – Т. 28. – С. 2331-2334.

157. Torriani, I.C. The influence of H₂O₂ on the crystalline orientation of chemically deposited PbS thin films / I.C. Torriani, M. Tomyiama, S. Bilac, G.B. Rego, J.I. Cisneros, Z.P. Argüello // *Thin Solid Films*. – 1981. – Vol. 77. – Iss. 4. – P. 347-350.

158. Kul, M. Characterization of PbS film produced by chemical bath deposition at room temperature / M. Kul // *Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi B-Teorik Bilimler*. – 2019. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 46-58.

159. Naşcu, C. The study of lead sulphide films. VI. Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films / C. Naşcu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu // *Materials Science and Engineering: B*. – 1996. – Vol. 41. – Iss. 2. – P. 235-240.

160. Pop, I. The study of lead sulfide films The behaviour at low-temperature thermal treatment / I. Pop, V. Ionescu, C. Naşcu, V. Vomir, R. Grecu, E. Indrea // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 283. – Iss. 1-2. – P. 119-123.

161. Маскаева, Л.Н. Структурные, оптические и фоточувствительные свойства пленок PbS, осажденных в присутствии CaCl₂ / Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин // *Физика и техника полупроводников*. – 2019. – Т. 53. – №. 2. – С. 174-180.

162. Кумок, В.Н. Произведения растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосибирск: Наука, 1983. – 264 с.

163. Кайданов, В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа A^{IV}B^{VI} / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // *Успехи физических наук*. – 1985. – Т. 145. – №. 1. – С. 51-86.

164. Кайданов, В.И. Особенности самокомпенсации донорного действия галогенов в теллуриде свинца / В.И. Кайданов, С.А. Немов // *Физика и техника полупроводников*. – 1985. – Т. 19. – №. 10. – С. 1857-1860.

165. Мухамедзянов, Х.Н. Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца / Х.Н. Мухамедзянов, М.П. Миронов, С.И. Ягодин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Цветные металлы. – 2009. – №. 12. – С. 57-60.

166. Maskaeva L N. Composition, structure and functional properties of nanostructured PbSe films deposited using different antioxidants / L.N. Maskaeva, V.M. Yurk, V.F. Markov, M.V. Kuznetsov, V.I. Voronin, R.D. Muhamediarov, G.V. Zyrianov // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – Vol. 108. – P. 104867.

167. Jang, M.H. Photoconductive mechanism of IR-sensitive iodized PbSe thin films via strong hole–phonon interaction and minority carrier diffusion / M.H. Jang, E.R. Hoglund, P.M. Litwin, S.S. Yoo, S.J. McDonnell, J.M. Howe, M.C. Gupta // Applied Optics. – 2020. – Vol. 59. – Iss. 33. – P. 10228-10235.

168. Kumar, P. PbSe mid-IR photoconductive thin films (part I): Phase analysis of the functional layer / P. Kumar, M. Pfeffer, E. Schweda, O. Eibl, J. Qiu // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 724. – P. 316-326.

169. Jang, M.H. Laser annealing to improve PbSe thin film photosensitivity and specific detectivity / M.H. Jang, M.T. Kramer, S.S. Yoo, M.C. Gupta // Applied Optics. – 2020. – Vol. 59. – Iss. 30. – P. 9409-9414.

170. Suh, Y. Effect of iodine doping in the deposition solution and iodine vapor pressure in the sensitization treatment on the properties of PbSe films / Y. Suh, S.H. Suh // Optical Engineering. – 2017. – Vol. 56. – Iss. 9. – P. 091607-091607.

171. Yang, H. Intrinsic stoichiometry optimization of polycrystalline lead selenide film in the sensitization process by iodine concentration regulation / H. Yang, L. Chen, X. Li, J. Zheng // Materials Letters. – 2016. – Vol. 169. – P. 273-277.

172. Yang, H. The electrical properties of carrier transport between lead selenide polycrystallites manipulated by iodine concentration / H. Yang, X. Li, G. Wang, J. Zheng // AIP advances. – 2018. – Vol. 8. – P. 085316.

173. Stanojev, J. PbSe sensitized with iodine and oxygen: a combined computational and experimental study / J. Stanojev, S. Armakovic, B. Bajac, J. Matovic, V.V. Srdic // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 896. – P. 163119.

174. Немов, С.А. Особенности механизма самокомпенсации легирующего действия примеси хлора в PbSe / С.А. Немов // Физика и техника полупроводников. – 1991. – Т. 25. – №. 1. – С. 114-117.

175. Stavrinadis, A. Suppressing deep traps in PbS colloidal quantum dots via facile iodide substitutional doping for solar cells with efficiency > 10% / A. Stavrinadis, S. Pradhan, P.

Papagiorgis, G. Itskos, G. Konstantatos // ACS energy letters. – 2017. – Vol. 2. – Iss. 4. – P. 739-744.

176.Jähnig, F. Research Update: Comparison of salt-and molecular-based iodine treatments of PbS nanocrystal solids for solar cells / F. Jähnig, D. Bozyigit, O. Yarema, V. Wood // APL materials. – 2015. – Vol. 3. – Iss. 2. – P. 020701.

177.Larramendi, E.M. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films / E.M Larramendi, O. Calzadilla, A. González-Arias, E. Hernández, J. Ruiz-Garcia // Thin solid films. – 2001. – Vol. 389. – Iss. 1-2. – P. 301-306.

178.Марков, В.Ф. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства пленок / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – №. 8. – С. 1256-1259.

179.Марков, В.Ф. Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов / В.Ф. Марков, А.В Шнайдер, М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева // Перспективные материалы. – 2008. – №. 3. – С. 28-32.

180.Güneri, E. Influence of grain size on structural and optic properties of PbS thin films produced by SILAR method / E. Güneri, F. Göde, S. Çevik // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 589. – P. 578-583.

181.Li, C. 3D simulation of the Cluster–Cluster Aggregation model / C. Li, H. Xiong // Computer Physics Communications. – 2014. – Vol. 185. – Iss. 12. – P. 3424-3429.

182.Maskaeva, L.N. Charge carrier transport in PbS films doped with iodine / L. N. Maskaeva, A.V. Pozdin, A.Yu. Pavlova, Yu.V. Korkh, T.V. Kuznetsova, V.I. Voronin, K.E. Krivonosova, T.B. Charikova, V.F. Markov // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2024. – P. 26. – Iss. 14. – P. 10641-10649.

183.Williamson, G.K. III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum / G.K. Williamson, R.E. Smallman // Philosophical magazine. – 1956. – Vol. 1. – Iss. 1. – P. 34-46.

184.Pérez, R.G. Growth of PbS nanocrystals thin films by chemical bath / R.G. Pérez, G.H. Téllez, U.P. Rosas, A. M. Torres, J. H. Tecorralco, L.C. Lima, O.P. Moreno // Journal of Materials Science and Engineering. A. – 2013. – Vol. 3. – Iss. 1A. – P. 1.

185.Cao, H. Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes / H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – Iss. 13. – P. 3280-3287.

186.Krauss. T.D. Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal / T.D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner // Physical review letters. – 1996. – Vol. 76. – Iss. 8. – P. 1376-1379.

187. Hangyo, M. Raman scattering from the misfit-layer compounds SnNbS_3 , PbNbS_3 , and PbTiS_3 / M. Hangyo, S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio, Y. Ohno // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 48. – Iss. 15. – P. 11291-11297.
188. Ovsyannikov, S.V. Raman spectra of $(\text{PbS})_{1.18}(\text{TiS}_2)_2$ misfit compound / S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A. Cantarero, A. Cros, A.N. Titov // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 462. – Iss. 1-2. – P. 422-426.
189. Cortez-Valadez, M. Additional active Raman modes in α -PbO nanoplates / M. Cortez-Valadez, A. Vargas-Ortiz, L. Rojas-Blanco, H. Arizpe-Chávez, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2013. – Vol. 53. – P. 146-149.
190. Trettenhahn, G L.J. Vibrational spectroscopy on the PbO-PbSO_4 system and some related compounds: part 1. Fundamentals, infrared and Raman spectroscopy / G.L.J. Trettenhahn, G.E. Nauer, A. Neckel // *Vibrational spectroscopy*. – 1993. – Vol. 5. – Iss. 1. – P. 85-100.
191. Khilji, M.Y. Raman study of three polytypes of PbI_2 / M.Y. Khilji, W.F. Sherman, G.R. Wilkinson // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1982. – Vol. 13. – Iss. 2. – P. 127-133.
192. Shkir, M. Tailoring the structural, morphological, optical and dielectric properties of lead iodide through Nd^{3+} doping / M. Shkir, S. AlFaify // *Scientific reports*. – 2017. – Vol. 7. – Iss. 1. – P. 16091.
193. Chaudhuri, T.K. Preparation of lead iodide films by iodination of chemically deposited lead sulphide films / T.K. Chaudhuri, H.N. Acharya // *Materials Research Bulletin*. – 1982. – Vol. 17. – Iss. 3. – P. 279-286.
194. Etchegoin, P.G. Temperature-dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS / P.G. Etchegoin, M. Cardona, R. Lauck, R.J.H. Clark, J. Serrano, A.H. Romero // *Physica status solidi (b)*. – 2008. – Vol. 245. – Iss. 6. – P. 1125-1132.
195. Kurnosov, V.S. Long-wavelength infrared spectra of the bilayer rare-earth manganites $\text{Pr}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ / V.S. Kurnosov, V.V. Pishko, V.V. Tsapenko // *Low Temperature Physics*. – 2007. – Vol. 33. – Iss. 10. – P. 872-880.
196. Zemel, J.N. Electrical and optical properties of epitaxial films of PbS , PbSe , PbTe , and SnTe / J.N. Zemel, J.D. Jensen, R.B. Schoolar // *Physical Review*. – 1965. – Vol. 140. – Iss. 1A. – P. A330-A342.
197. Schoolar, R.B. Optical constants of lead sulfide in the fundamental absorption edge region / R.B. Schoolar, J.R. Dixon // *Physical Review*. – 1965. – Vol. 137. – Iss. 2A. – P. A667-A670.
198. Yu, P.Y. Photoelectron spectroscopy / P.Y. Yu, M. Cardona, P.Y. Yu, M. Cardona // *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. – 1996. – P. 427-468.
199. Patli, E. Materials used in semiconductor devices / E. Patli. – Mir, 1968. – 201 c.

200. Scanlon, W.W. Polar semiconductors / W.W. Scanlon // *Solid State Physics*. – Academic Press, 1959. – Vol. 9. – P. 83-137.
201. Немов, С.А. Глубокая самокомпенсация в системе PbSe(Cl,Seизб) / С.А. Немов // *Физика и техника полупроводников*. – 1990. – Т. 24. – №. 6. – С. 1116-1118.
202. Неустроев, Л.Н. О природе аномальных свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS / Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов // *Физика и техника полупроводников*. – 1987. – Т. 21. – №. 12. – С. 2159-2163.
203. Маскаева, Л.Н. Структурные характеристики и фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS, легированных йодом / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин, А.В. Поздин, Е.С. Борисова, И.А. Анохина // *Неорганические материалы*. – 2023. – Т. 59. – №. 4. – С. 363-373.
204. Shklovskii, B.I. Electronic properties of doped semiconductors / B.I. Shklovskii, A.L. Efros. – Springer Science & Business Media, 2013. – 390 p.
205. Gantmakher, V.F. Electrons in disordered media / V.F. Gantmakher, – Fizmatlit (3rd ed.), 2013. – 224p.
206. Гудаев, О.А. Перенос и рекомбинация носителей заряда в фоточувствительных слоях PbS / О.А. Гудаев, В.К. Малиновский, Э.Э. Пауль // *Автоматрия*. – 1994. – №. 4. – С. 3-21.
207. Gan, L. The thermoelectric performance in transition metal-doped PbS influenced by formation enthalpy / L. Gan, F. Zhang, M. Wang, Q. Deng, W. Su // *Applied Physics Letters*. – 2023. – Vol. 123. – Iss. 19. – P. 192103.
208. Mora-Ramírez, M.A. Synthesis, characterization and optical properties of Co²⁺ doped PbS nanocrystals / M.A. Mora-Ramírez, M.C. Portillo, A.R. Díaz, O.P. Moreno // *Optik*. – 2021. – Vol. 238. – P. 166629.
209. Ravishankar, S. TG–DTA analysis, structural, optical and magnetic properties of PbS thin films doped with Co²⁺ ions / S. Ravishankar, A. R. Balu, S. Balamurugan, K. Usharani, D. Prabha, M. Suganya, J. Srivind & V. S. Nagarethinam // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – P. 6051-6058.
210. Hone, F.G. Tailoring optical and electrical properties of ternary Pb_{1-x}Co_xS thin films synthesized from a combination of two complexing agents / F.G. Hone, F.B. Dejene, L.F. Koao // *Indian Journal of Physics*. – 2021. – Vol. 95. – P. 1763-1773.
211. Portill, M.C. Growth of PbS: Ni Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath / M.C. Portillo, J.M. Juárez, G.A. Ávila et al. // *Journal of Materials Science and Engineering A*. – 2012. – Vol. 2. – Iss. 5. – P. 410-422.

- 212.Castilla, S.R. PbS Nanostructures Thin Films by in situ PbS: Ni and PbS: Cd-Doping / SR Castilla, MZ Tototzintle, RBL Flores et al. // Journal of Materials Science and Engineering. A. – 2013. – Vol. 3. – Iss. 5A. – P. 305.
- 213.Rajashree, C. Tuning the physical properties of PbS thin films towards optoelectronic applications through Ni doping / C. Rajashree, A.R. Balu // Optik. – 2016. – Vol. 127. – Iss. 20. – P. 8892-8898.
- 214.Юм-Розери, В. Введение в физическое материаловедение / В. Юм-Розери. – Рипол Классик, 2013. – 208 с.
- 215.Joshi, R.K. Significance of solubility product in the solution growth of $Pb_{1-x}M_xS$ (M= Fe, Co, Cd, and Mn) nanoparticle films / R.K. Joshi // Applied physics letters. – 2006. – Vol. 88. – Iss. 8. – P. 083122.
- 216.Portillo-Moreno, O. Growth of doped PbS: Co^{2+} nanocrystals by Chemical Bath / O. Portillo-Moreno, R. Gutiérrez-Pérez // Revista mexicana de física. – 2016. – Vol. 62. – Iss. 5. – P. 456-460.
- 217.Марков, В.Ф. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов металлов осаждением тио-, селеномочвиной / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – №. 8. – С. 1421-1426.
- 218.Маскаева, Л.Н. Гидрохимический синтез и свойства пересыщенных твердых растворов замещения $Ag_xPb_{1-x}S_{1-\delta}$ / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Т.В. Виноградова, А.А. Ремпель, А.И. Гусев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – №. 9. – С. 35-42.
- 219.Маскаева, Л.Н. Получение твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Cu_xS_{1-\delta}$ осаждением из водных растворов / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, П.Н. Иванов / Изв. РАН. Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – №. 9. – С. 1037-1040.
- 220.Maskaeva, L.N. Hydrochemical synthesis, structure and properties of films of supersaturated substitutional $Cu_xPb_{1-x}S$ solid solutions / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, A.I. Gusev // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 461. – Iss. 2. – P. 325-335.
- 221.Маскаева, Л.Н. Пленки, содержащие пересыщенные по цинку твердые растворы замещения $Zn_xPb_{1-x}S$: синтез, структура и свойства / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.И. Гусев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – №. 2. – С. 100-109.
- 222.Маскаева, Л.Н. Влияние солей кадмия на состав и свойства осажденных пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.И. Гусев // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – №. 7. – С. 1065-1071.

223.Маскаева, Л.Н. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом / Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин, А.В. Поздин, И.О. Селянин, А.И. Михайлова // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55. – №. 11. – С. 1049-1058.

224.Ваганова, И.В. Эволюция структурных и оптических свойств пленок PbS при легировании железом (II) / И.В. Ваганова, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Н.А. Чуфарова, А.Д. Кутявина, Л.Н. Маскаева // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – №. 12. – С. 1783-1789.

225.Неустроев, Л.Н. Физические процессы в фоточувствительных поликристаллических пленках халькогенидов свинца / Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов // Микроэлектроника. – 1988. – Т. 17. – №. 5. – С. 399-416.

226.Петров, В.И. Исследование неоднородностей фоточувствительности и люминесценции пленок халкогенидов свинца в растровом электронном микроскопе / В.И. Петров, В.А. Прохоров, А.Э. Юнович // Физика и техника полупроводников. – 1984. – Т. 18. – №. 3. – С. 484-488.

227.Ahmed, A.M. The structure and photoelectrochemical activity of Cr-doped PbS thin films grown by chemical bath deposition / A.M. Ahmed, M. Rabia, M. Shaban // RSC advances. – 2020. – Vol. 10. – Iss. 24. – P. 14458-14470.

228.Маскаева, Л.Н. Структурные и электрофизические свойства пленок PbS, легированных Cr^{3+} в процессе химического осаждения / Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, А.В. Поздин, И.О. Селянин, И.А. Анохина, В.Ф. Марков // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55. – №. 10. – С. 937-946.

229.Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов / С.М. Зи. – М.: Мир, 1984. – 456 с.

230.Preda N. The Intercalation of PbI_2 with 2, 2-bipyridine evidenced by photoluminescence, FT-IR and raman spectroscopy / N. Preda, L. Mihut, M. Baibarac, I. Baltog, M. Husanu, C. Bucur, T. Velula // Rom. J. Phys. – 2008. – Vol. 54. – P. 667-675.

231.Acuña D. Growth and properties of lead iodide thin films by spin coating / D. Acuña, B. Krishnan, S. Shaji, S. Sepúlveda, J.L. Menchaca // Bulletin of materials science. – 2016. – Vol. 39. – P. 1453-1460.

232.Baibarac M. Exciton-phonon interaction in PbI_2 revealed by Raman and photoluminescence studies using excitation light overlapping the fundamental absorption edge / M. Baibarac, I. Smaranda, M. Scocioreanu, R.A. Mitran, M. Enculescu, M. Galatanu, I. Baltog // Materials Research Bulletin. – 2015. – Vol. 70. – P. 762-772.

233. Wangyang P. Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI_2 single crystal / P. Wangyang, H. Sun, X. Zhu, D. Yang, X. Gao // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 168. – P. 68-71.
234. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – Мир: Москва, 1991. – 536 с.
235. Nyquist, R.A. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm^{-1})* / R.A. Nyquist, R.C. Kagel. – Academic Press: New York, 1971. – 495 p.
236. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Издательство иностранной литературы: Москва, 1963. – 590 с.
237. Ellestad, O.H. *Infrared and Raman Studies of Crystalline I_2O_5 , $(\text{IO})_2\text{SO}_4$, $(\text{IO})_2\text{SeO}_4$ and I_2O_4* / O.H. Ellestad, T. Woldbek, A. Klekshus, P. Kleboe, E. Selte // *Acta Chem. Scand. B: Organic chemistry and biochemistry*. – 1981. – Vol. 35. – P. 155-164.
238. Habubi N.F. Enhancing the electrical properties of porous silicon photodetector by depositing MWCNTs / N.F. Habubi, A.N. Abd, A.H. Reshak, H.L. Mansour // *International Journal of Nanoelectronics and Materials*. – 2018. – Vol. 11. -P. 241-248.
239. Гремлих, Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений: Пособие для пользователей / Г.У. Гремлих // *Optik*. – 2002. – С. 4-22.
240. Introduction - Portal IFSC: Infrared Spectroscopy 1. URL: <https://pdf4pro.com/view/infrared-spectroscopy-1-introduction-portal-ifsc-2879f6.html>
241. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
242. Brand, J.C.D. *Applications of spectroscopy to organic chemistry* / J.C.D. Brand, G. Eglinton. – London: Oldbourne Press Publ., 1965. – 234 с.