

Федеральное государственное автономное образовательное учреждения  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор  
**Маскаева Лариса Николаевна**

Официальные оппоненты:

**Дунюшкина Лилия Адиевна,**  
доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики

**Титов Александр Натанович,**  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории электрических явлений

**Шалаева Елизавета Викторовна,**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии

Защита состоится «12» декабря 2024 года в 13:00  
на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01  
по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=6506>

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Аксенова Татьяна Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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, указывающее 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 наноэлектроники, 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\_(H687/42Б.325/23) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, программу 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и грант РФФИ 20-48-660041p\_a.

**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, SiO<sub>2</sub>/Si, Ge *n*-тип, Ge *p*-тип, ITO/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(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» 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<sup>-</sup>) 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. Съёмка 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, SiO<sub>2</sub>/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, SiO<sub>2</sub>/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 NH<sub>4</sub>I 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  $\text{PbI}_2$  и  $\text{I}_2\text{O}_5$  при легировании йодидом аммония, а при введении в реакционную смесь комбинированной добавки  $\text{NH}_4\text{I}$  с  $\text{CoCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2$ ) возникает синергетический эффект их действия, в результате которого помимо упомянутых оптически активных фаз образуются йодат-ионы  $\text{IO}_3^-$ , 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  $\text{NH}_4\text{I}$ , 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 «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» 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<sub>4</sub>I, а также NH<sub>4</sub>I в комбинации с CoCl<sub>2</sub> (NiCl<sub>2</sub>);

6. Идентификация на поверхности пленок PbS(I) фотоактивных соединений PbI<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а на поверхности пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni) – комплекс светочувствительных фаз (PbI<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и йодат-ионов IO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** приведен список исходных химических реактивов и материалов, приведена характеристика подложек и методов подготовки их поверхности, описана методика химического осаждения пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni), дана краткая характеристика экспериментальным методам, используемым для аттестации синтезированных слоев (сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифракция, спектрофотометрия в ближнем ИК-диапазоне спектра, КР и ИК-спектроскопия), Фоточувствительные свойства пленок измеряли на стенде К.54.410 с источником излучения АЧТ с  $T = 573$  К. Сопротивление и эффект Холла пленок измерены стандартным четырехконтактным методом на постоянном токе на установке Quantum Design PPMS 9.

**Вторая глава** посвящена комплексному исследованию влияния типа подложки на морфологические и структурные особенности пленок PbS, а также на их оптические свойства и механические напряжения в объеме и на границе «пленка PbS – подложка».

Результаты оцененной с использованием интерференционного микроскопа толщины пленок PbS показывают, что на подложках кристаллической (кремний Si (111), Au/стекло) и полукристаллической структуры (ситалл) составляет 590-610 нм, а на аморфных подложках (кварц, предметное стекло, фотостекло) не превышает 460-495 нм.

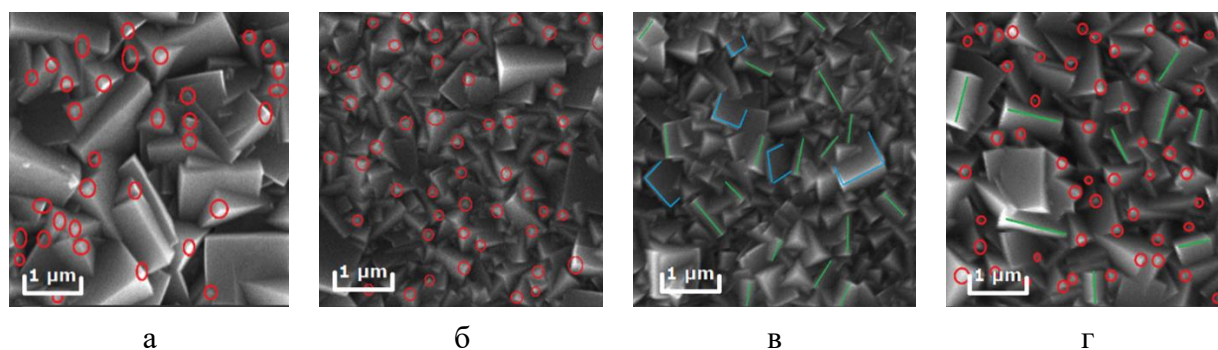


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, осажденных на подложки из кварца (а), Si(111) (б), Au/стекло (в), предметного стекла (г). На микрофотографиях кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111) отмечены красными кружками, (220) – зелеными линиями, а (200) – синими линиями

Сканирующей электронной микроскопией (рис. 1) показано, что пленки PbS на подложках различной природы состоят из плотно прилегающих друг к другу хорошо ограниченных кристаллитов в форме трех- и четырехугольных призм, но разных по размеру

и кристаллографической ориентации относительно плоскости поверхности подложки. В частности, преимущественная ориентация в направлении (111) обнаружена на кварце и кремнии (а,б), (200) на слое золота, осажденном на стеклянную подложку (в), а ориентированные в двух направлениях (111) и (220) – на предметном стекле (г).

Для обеспечения хорошей адгезии пленки PbS к подложке проводили травление ее поверхности в разбавленном растворе HF или NaOH. АСМ изображения подложек после травления, пленок PbS и профили среднеквадратической шероховатости подложек (оранжевый цвет) и пленок (черный цвет) приведены на рисунке 2.

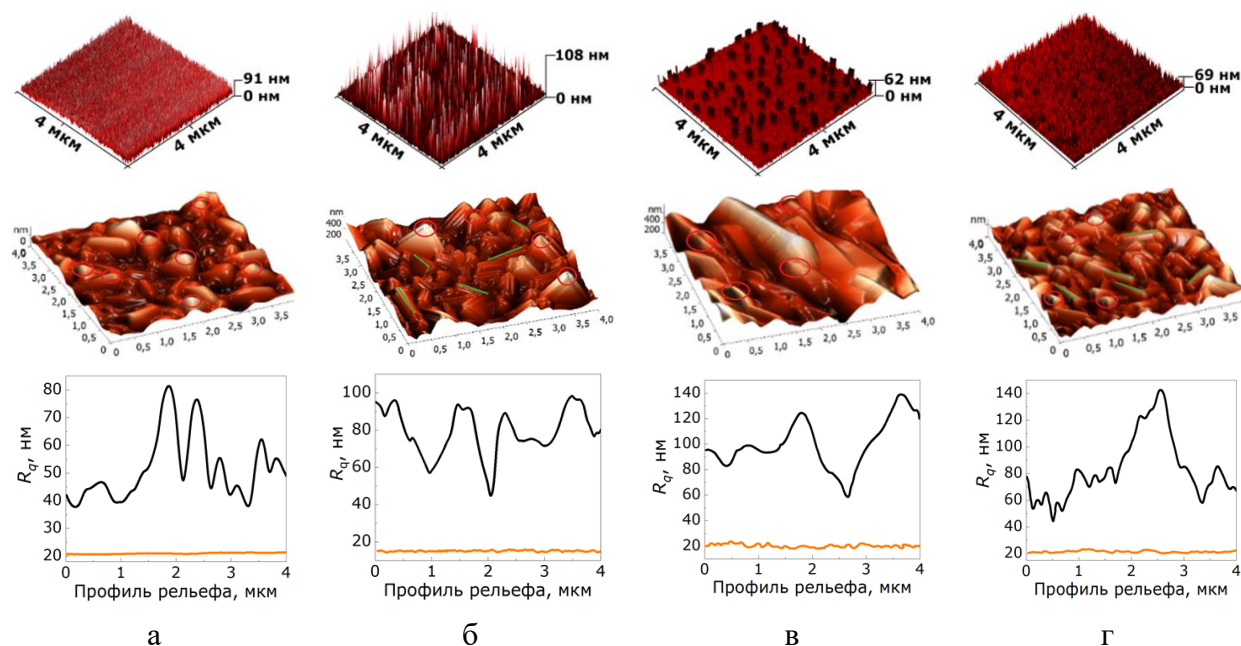


Рисунок 2 – АСМ изображения подложек после травления их поверхности в HF или NaOH, пленок PbS и среднеквадратичное значение профиля шероховатости подложек (оранжевый цвет) и пленок (черный цвет). Материал подложки: Si(111) (а), ITO/стекло (б), кварц (в) и фотостекло (г). Локальная область сканирования 4×4 мкм

Неоднородности, образовавшиеся при травлении поверхности подложек, выступают центрами зародышеобразования и роста фазы PbS. Пленки с минимальной шероховатостью поверхности ~50-70 нм, образующиеся на кристаллических подложках (кремнии, ITO на стекле и ситалле) рекомендуется использовать для создания гетероперехода в солнечных элементах и при изготовлении фотоэлектрических устройств, обеспечивая надежность и длительный срок службы электронных устройств. Пленка PbS, осажденная на аморфную подложку (например, плавленый кварц), обладающая шероховатостью до ~140 нм, можно рекомендовать для использования в качестве сенсорного элемента в системах мониторинга токсичных соединений в газовых и жидких средах.

Особенностью рентгенограмм (рис. 3) 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 пленках зерен с преимущественной ориентацией в этих направлениях.

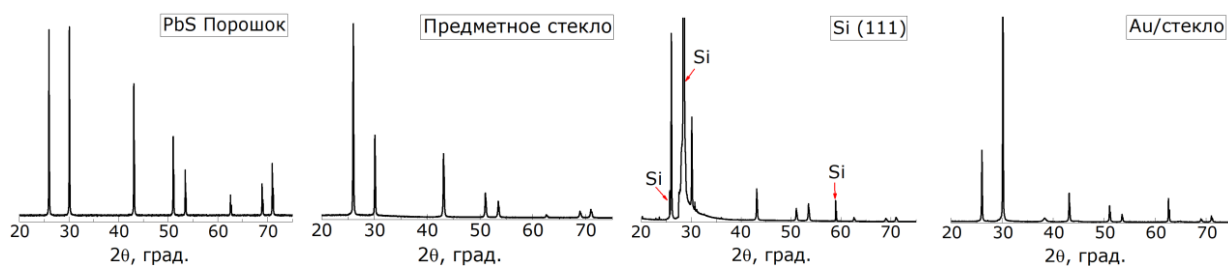


Рисунок 3 – Экспериментальные рентгенограммы эталонного образца (порошка) и пленок PbS, химически осажденных на подложки различной природы

Пленки PbS, осажденные на подложки из предметного стекла, фотостекла, ИТО/стекло, ситалла, Ge *n*-тип и поликора, состоят из зерен, предпочтительно ориентированных в направлениях (111) и (220), а на полупроводниковых подложках (Si(100), Ge *p* – тип) кристаллиты в составе пленок сульфида свинца ориентированы в направлении (200) и (220). Значительное увеличение интенсивности рефлекса с индексом (111), обнаруженное на рентгенограммах поликристаллических пленок PbS, осажденных на подложки из кварца, сапфира, Si(111), свидетельствуют о преобладании в них кристаллитов с преимущественной ориентацией (111), а на Au/стекло - (200). Т.е. структурное состояние полученных пленок можно условно разделить на 3 группы.

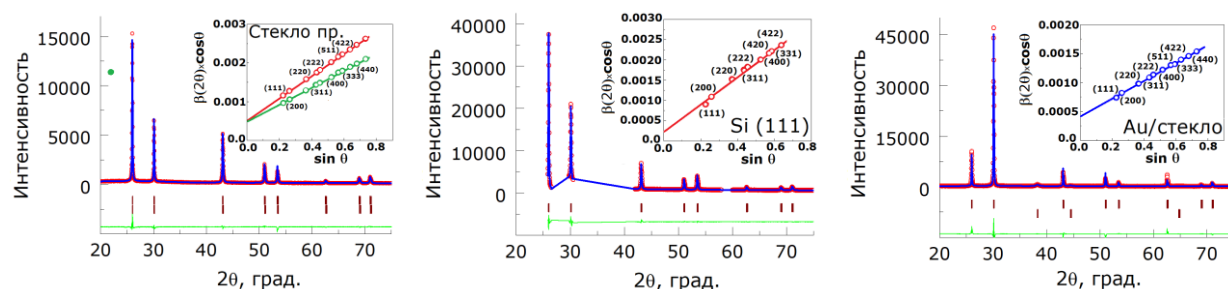


Рисунок 4 – Экспериментальные (красные кружки), расчетные (оггибающая синяя линия) рентгенограммы, разность между расчетом и экспериментом – зеленая линия, угловые положения рефлексов (штрихи). Во вставках показана зависимость Вильямсона-Холла  $\beta(2\theta) \times \cos\theta$  от  $\sin\theta$  для зерен с преимущественной ориентацией (111) (красная), (200) (синяя) и (220) (зеленая)

Количественная оценка основных структурных характеристик пленок PbS, осажденных на различные подложки, проведенная с использованием одно- или двухфазной модели методом полнопрофильного анализа Ритвельда и компьютерного моделирования в программе FullProf Suite приведена на рисунке 5. Максимальный и минимальный параметры кристаллических решеток наблюдаются в пленках PbS, осажденных на поликоре (0.59369 нм) и предметном стекле (0.593022(7) нм) (рис. 5а), а наиболее близкими параметрами к монокристаллическому PbS (0.5936 нм), соответствуют пленки PbS на ИТО/стекло и на Ge *p*-тип. Для случая ориентации кристаллитов (рис. 5б), формирующих пленку PbS в одном направлении (111) тестируемость  $T_{(111)}$  растет 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. Также

наблюдается корреляция между микронапряжениями, возникающими в пленках PbS, от ориентаций кристаллитов (рис. 5 в).

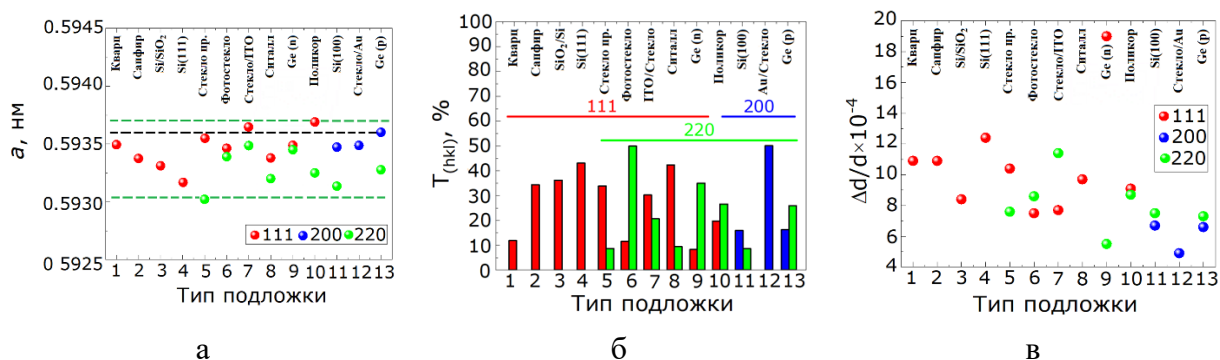


Рисунок 5 – Зависимость параметра кристаллической решетки (а), текстурированности с ориентацией зерен (111), (200) и (220) (б) и микронапряжений  $\Delta d/d$  (в) в пленках PbS от типа подложки

Оптические исследования показали, что ширина запрещенной зоны пленки на плавном кварце близка к значениям для монокристаллического PbS (0.40 эВ), что связано с формированием пленки из крупных кристаллитов. При уменьшении размеров кристаллитов происходит увеличение ширины запрещенной зоны до 0.45 и 0.48 эВ – 2 на фотостекле, предметном стекле и сапфире – 3 соответственно.

Количественная оценка механических напряжений  $\sigma_{\Delta\alpha}$  на межфазной границе “пленка PbS-подложка” проведена по предложенной в работе [7] формуле:

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

где  $E_{\text{PbS}}$  – модуль Юнга для сульфида свинца;  $\alpha_{\text{подл.}}$ ,  $\alpha_{\text{PbS}}$  – температурный коэффициент линейного расширения подложки и пленки;  $\Delta T$  – разность температур осаждения (353К) и справочной (298К);  $\nu_{\text{PbS}}$  – коэффициент Пуассона пленки PbS;  $h_{\text{подл.}}$ ,  $h_{\text{PbS}}$  – толщина подложки и пленки соответственно.

Оцененные механические напряжения  $\sigma_{\Delta\alpha}$  имеют отрицательное значение, т.е. напряжения сжатия, увеличение которых в ряду предметное стекло (-53.9 кН/м<sup>2</sup>) → ситалл (-176.9 кН/м<sup>2</sup>) → Si(111) (-268.5 кН/м<sup>2</sup>) → кварц (-318.6 кН/м<sup>2</sup>) обусловлено различиями в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а также их толщиной. Результаты исследований механических напряжений важны при выборе материала подложки для устройств опто- и нанoeлектроники, сенсорики и гелиоэнергетики.

**В третьей главе** приведены результаты исследований влияния добавки иодида аммония в реакционную смесь на состав, структуру, морфологию, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца, обозначенных нами как PbS(I).

Для определения оптимального состава реакционной смеси и условий образования пленок PbS(I) использован кинетико-термодинамический подход, подробно описанный в [1] по выражениям:

$$p_{\text{CH}} = p_{\text{PPbS}} - p_{\alpha_{\text{Pb}^{2+}}} - (pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{2}pK_c - 2pH + \frac{1}{2}p[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}} - \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{с}}}) - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{M}}}{R \cdot T \cdot \Gamma_{\text{кр}}}, \quad (2)$$

$$pC_H = pPP_{Pb(OH)_2} - p\alpha_{Pb^{2+}} - 2pK_W + 2pH. \quad (3)$$

где  $p$  – показатель (отрицательный десятичный логарифм);  $C_H$  – начальная концентрация соли свинца;  $PP_{PbS}$ ,  $PP_{Pb(OH)_2}$  – произведение растворимости  $PbS$  и  $Pb(OH)_2$ ;  $[N_2H_4CS]_H$  – начальная концентрация тиомочевины;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия сульфида металла;  $V_M$  – мольный объем синтезируемой фазы;  $r_{кр}$  – радиус зародыша критического размера;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $k_{H_2S}$ ,  $k_{H_2CN_2}$  – константы ионизации сероводорода и цианамид;  $K_C$  – константа гидролитического разложения тиомочевины;  $\beta_{ц}$  и  $\beta_S$  – величины, включающие значения констант ионизации  $H_2S$  и  $H_2CN_2$ , рассчитанные по выражениям  $\beta_S = [H_3O^+]^2 + k_{HS^-}[H_3O^+] + k_{H_2S}$  и  $\beta_{ц} = [H_3O^+]^2 + k_{HCN_2^-}[H_3O^+] + k_{H_2CN_2}$ ;  $p\alpha_{Pb^{2+}}$  – показатель доли свободных не закомплексованных ионов свинца.

Результаты расчетов ионных равновесий в системе « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - NH_4OH - NH_4I - N_2H_4CS$ », приведенные на рис. 6а в виде трехмерных зависимостей  $pC_H = f(pH, [NH_4I])$ , свидетельствуют о том, что изменение концентрации йодида аммония не оказывает влияния на области образования твердых фаз  $PbS$  и  $Pb(OH)_2$ . Однако кинетические кривые превращения ацетата свинца в сульфид в присутствии  $NH_4I$  показывают ингибирующее действие допанта на процесс образования  $PbS(I)$  (рис. 6б). Так, эффективная константа скорости образования твердой фазы  $PbS$  в объеме реактора снижается с  $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а толщина пленки  $PbS(I)$  уменьшается в  $\sim 5$  раз (предметное стекло) и 3.5 раза (ситалл) при введении в реактор 0.4 моль/л  $NH_4I$  при осаждении 90 мин (рис. 6в).

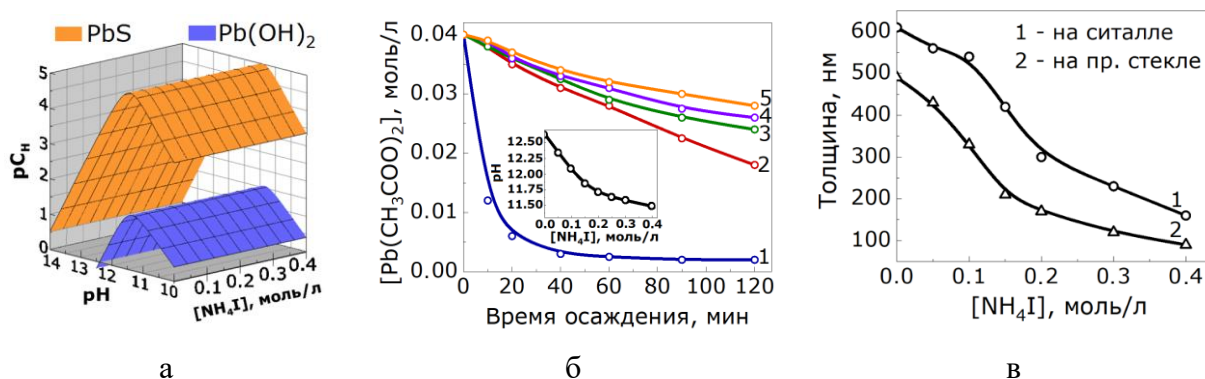


Рисунок 6 – Концентрационные области образования твердых фаз  $PbS$  и  $Pb(OH)_2$  в системе « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - NH_4OH - NH_4I - N_2H_4CS$ » (а). Кинетические кривые превращения ацетата свинца в сульфид в присутствии  $NH_4I$ , моль/л: 0 (1), 0.1 (2), 0.15 (3) 0.2 (4), 0.3 (5) (б). На вставке показана зависимость pH от  $[NH_4I]$ . Изменение толщины пленки  $PbS(I)$ , осажденной на ситалле (1) и стекле (2) от  $[NH_4I]$  в растворе (в)

Исследованиями микроизображений и гранулометрического состава пленок  $PbS$  (рис. 1а) и  $PbS(I)$  (рис. 7) установлено, что введение в реакционную смесь ингибирующей добавки приводит к изменению формы кристаллитов, из которых они сформированы, а также к уменьшению их размеров с увеличением доли наночастиц до 17 %.

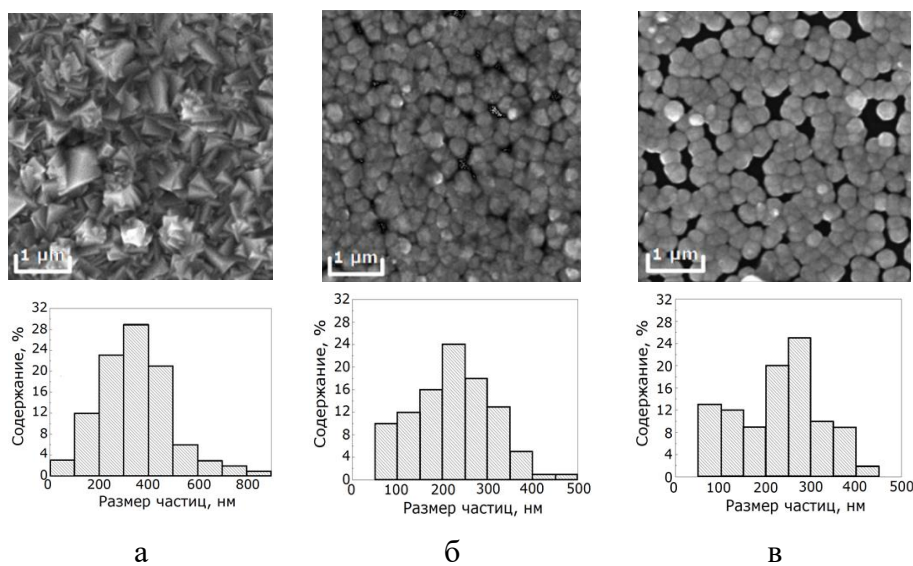


Рисунок 7 – Микроизображения пленок PbS(I), осажденных из реакционной смеси при [NH<sub>4</sub>I], моль/л: 0.05 (а), 0.15 (б), 0.25 моль/л (в), а также гистограммы распределения в них зерен по размерам

Локальным энергодисперсионным элементным анализом пленок PbS(I) установлено содержание  $(48.6-51.7) \pm 0.5$  ат.% свинца и  $(47.2-47.9) \pm 0.4$  ат.% серы, а с повышением от 0.05 до 0.25 моль/л концентрации NH<sub>4</sub>I в растворе наблюдается увеличение содержания йода 0.4 до 3.7 ат.%.

На рентгенограммах пленок PbS(I), приведенных на рис.8а присутствует набор дифракционных отражений, характерный для кубической решетки B1 (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ).

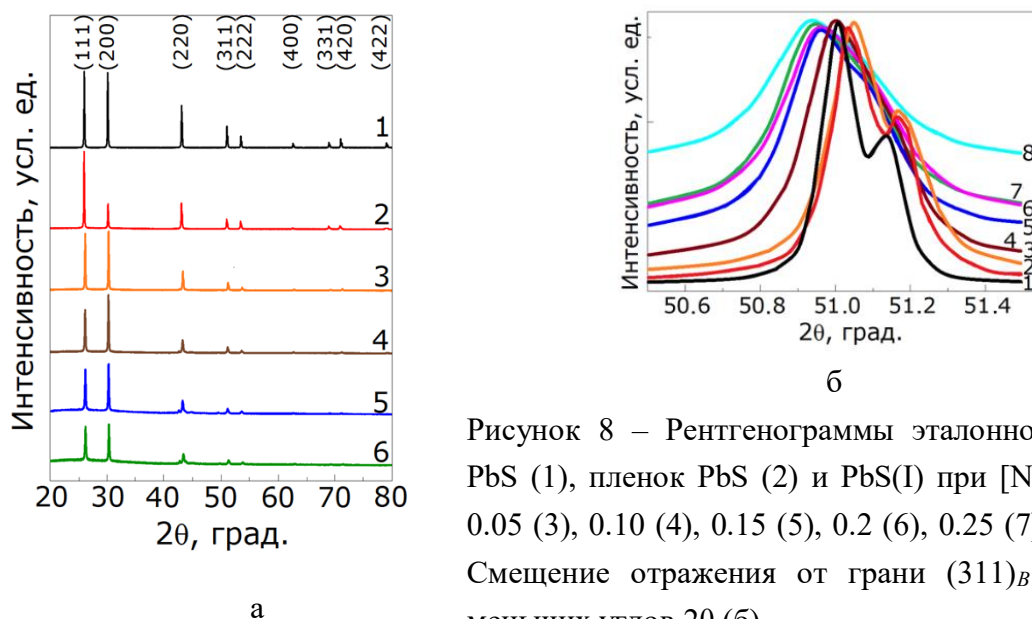


Рисунок 8 – Рентгенограммы эталонного порошка PbS (1), пленок PbS (2) и PbS(I) при [NH<sub>4</sub>I] моль/л: 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5), 0.2 (6), 0.25 (7), 0.3 (8) (а). Смещение отражения от грани (311)<sub>B1</sub> в область меньших углов 2θ (б)

Систематическое смещение рефлексов на примере (311)<sub>B1</sub> в область ближних углов 2θ (рис. 8б) сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки *a*<sub>B1</sub> пленок PbS(I) от 0.59365(1) до 0.59442(3) нм с повышением концентрации NH<sub>4</sub>I в реакционной ванне. Причиной этого может быть замещение сульфид-ионов S<sup>2-</sup> (0.184 нм) большими по размеру йодид-ионами I<sup>-</sup> (0.220 нм) либо внедрение йодид-ионов в решетку пленок PbS(I).

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. Наличие микродеформаций обусловлено тем, что ионы

йода, замещая серу или внедряясь в кристаллическую решетку PbS, являются дефектами, способствуя возникновению и росту микродеформаций от  $7.6 \times 10^4$  до  $21.2 \times 10^4$  с одновременным монотонным уменьшением области когерентного рассеяния от 249 до 65 нм.

Используя спектры поглощения пленок PbS(I), была проанализирована эволюция ширины запрещенной зоны  $E_g$  с увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакторе. Для ее оценки использован графический метод определения: были построены спектры коэффициента поглощения в координатах  $(\alpha E)^2 - E$ , а экстраполяцией линейной части полученных кривых на ось абсцисс определена  $E_g$ . Как видно из рис. 9, введение в реакционную смесь даже небольшой концентрации допанта (0.05 моль/л) повышает ширину запрещенной зоны с 0.48 до 0.73 эВ, а дальнейшее повышение  $\text{NH}_4\text{I}$  в растворе незначительно отражается на  $E_g$ .

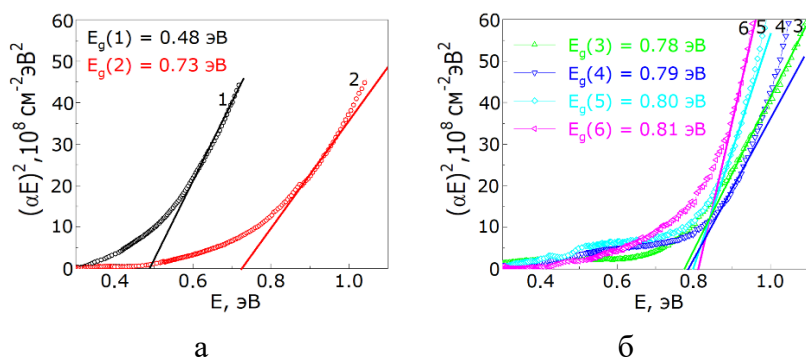


Рисунок 9 – Спектры поглощения пленок PbS (1) и PbS(I), содержащих  $\text{NH}_4\text{I}$  с концентрацией, моль/л: 0.05 (2), 0.15 (3), 0.20 (4), 0.25 (5), 0.3 (6) построены как  $(\alpha E)^2$  от  $E$

На рисунке 10а приведены зависимости фотоэлектрических характеристик пленок PbS(I) от концентрации легирующего компонента ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) в реакционной смеси. С повышением его концентрации наблюдается монотонный рост темнового сопротивления  $R_T$  от 0.2 до 7 МОм при 0.4 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$ , а вольтовая чувствительность имеет экстремальный характер с максимумом 1800 мкВ при 0.15 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакторе.

Как видно из рис. 10б, максимум относительной спектральной чувствительности пленки PbS смещается с 2.5 мкм до 2.3 и 2.2 мкм, а ее “правая” граница с 3.1 до 2.9 и 2.8 мкм для пленок PbS(I), полученных при 0.15 и 0.25 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакторе. Сдвиг спектральной характеристики в коротковолновую область обусловлен, вероятно, образованием широкозонных примесных фаз  $\text{PbI}_2$  ( $E_g=2.6$  эВ [8]) и  $\text{PbO}$  ( $E_g= 2.5$  эВ [9]), установленных КР спектроскопией в области частот колебаний 86 и 223  $\text{cm}^{-1}$  [10] (рис. 10в) и ИК спектроскопией на 732  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Получение этих соединений можно записать реакциями



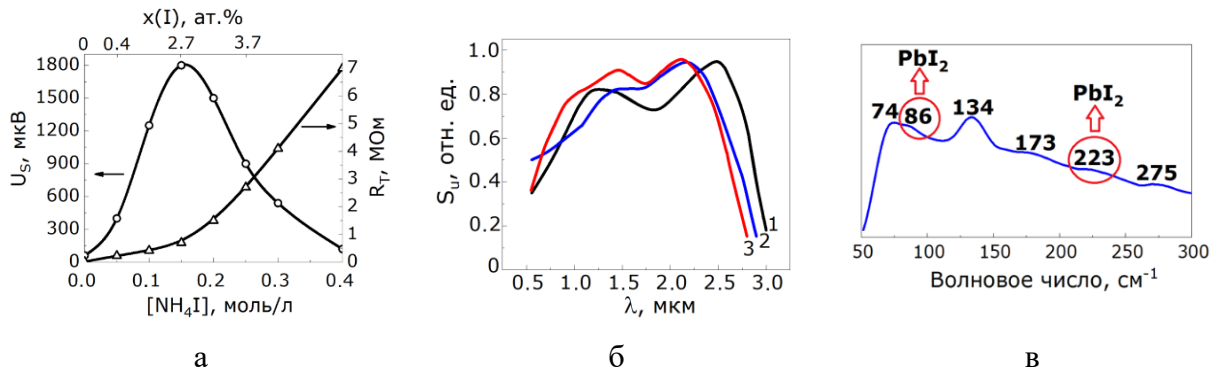


Рисунок 10 – Зависимости темнового сопротивления  $R_T$  и вольтовой чувствительности  $U_s$  пленок  $\text{PbS}(\text{I})$  от концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакторе (а), относительные спектральные характеристики фоточувствительности пленок  $\text{PbS}$ , осажденных в присутствии  $\text{NH}_4\text{I}$ , моль/л: 0.00(1), 0.15 (2), 0.25 (3) (б), спектры комбинационного рассеяния от 50 до 300  $\text{cm}^{-1}$  (в) пленки  $\text{PbS}(\text{I})$

Исследования эффекта Холла показали, что носителями заряда в нелегированном  $\text{PbS}$  при 300 К являются электроны с концентрацией  $4.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  (рис. 11а). С увеличением содержания йода в пленке до 1.2 ат. % происходит инверсия типа проводимости с  $n$ - на неустойчивый  $p$ -, сопровождающаяся уменьшением концентрации носителей заряда до  $1.1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  и максимумом их подвижности  $\mu = 32.57 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$  (рис. 11б), т.е. наблюдается явление самокомпенсации, установленное впервые для химически осажденных пленок.

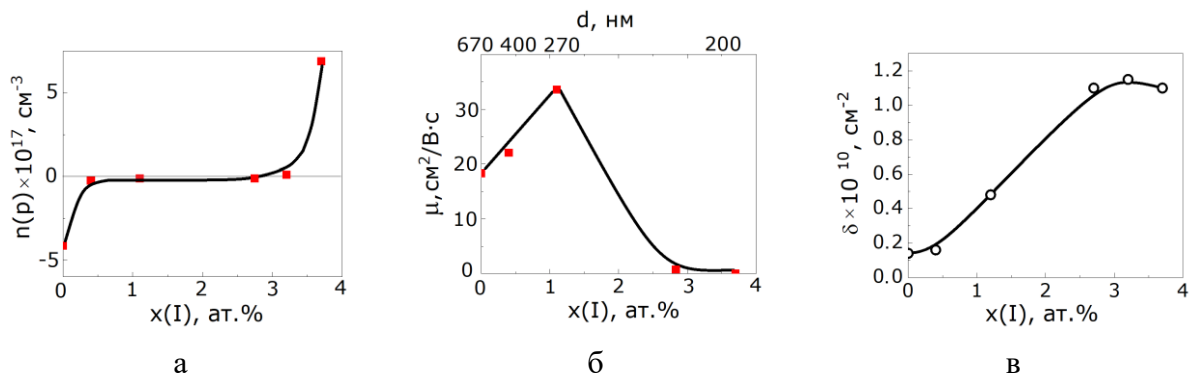


Рисунок 11 – Зависимости концентрации (а), подвижности носителей заряда (б) и плотность дислокаций (в) от содержания йода в пленках и от размеров кристаллитов пленки  $d$

Самокомпенсационный механизм в пленках  $\text{PbS}$  при допировании их иодом реализуется за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов “вакансия – примесь”, т.е. роста плотности дислокаций до  $1.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  с незначительным снижением (рис. 11 в). При содержании йода в пленке 2.7 ат. % концентрация носителей заряда снижается до  $0.7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , а их подвижность уменьшается, что закономерно при переходе к дырочной проводимости. Измеренная нами минимальная концентрация носителей заряда согласуется с экспериментальными данными ( $2.4 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ), полученными Сканоном для фоточувствительных пленок  $\text{PbS}$  с собственной концентрацией носителей заряда [12].



Увеличение удельного сопротивления пленок PbS и PbS(I) с понижением температуры свидетельствует о последовательной смене механизма переноса заряда в материалах. 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. При понижении температуры происходит изменение характера температурной зависимости удельного сопротивления и переход к прыжковой с переменной длиной прыжка.

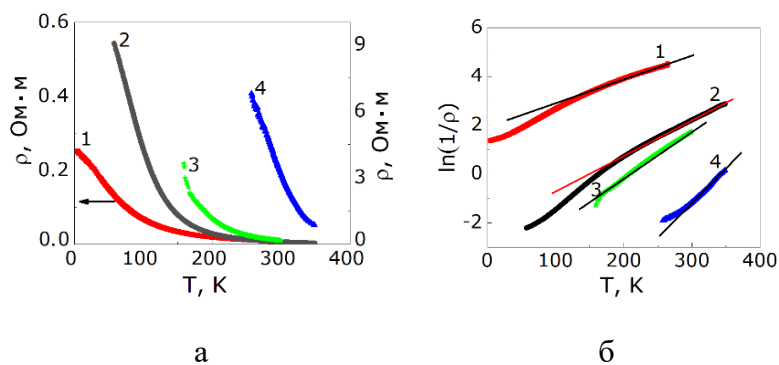
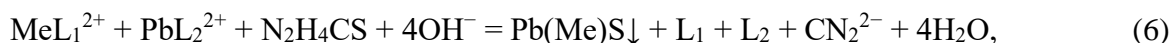


Рисунок 12 – Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и зависимость логарифма удельного сопротивления от температуры (б) пленок PbS (1) и PbS(I), содержащих  $\text{NH}_4\text{I}$  с концентрацией: 0.05 (2), 0.1 (3), 0.25 моль/л (4)

Однако, как оказалось, во всем исследованном температурном диапазоне температурная зависимость пленок PbS и PbS(I) (рис. 12б) подчиняется одному единственному, но не активационному закону, а так называемому обратному закону Аррениуса [13]. Такое поведение 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, шероховатости пленки и увеличению удельного сопротивления.

**В четвертой главе** сообщается об одновременном легировании йодом, уже зарекомендовавшим себя в качестве высокоэффективного сенситизатора пленок PbS, и переходными металлами (Co, Ni), делающими их пригодными, по мнению [5,6], для фотоэлектронных применений, особенно для преобразователей солнечной энергии.

Легирование PbS переходным металлом (Me - Ni, Co) в процессе химического осаждения можно записать следующей химической реакции:



где  $\text{L}_1$  и  $\text{L}_2$  – лиганды для ионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) и свинца  $\text{Pb}^{2+}$  соответственно.

Для определения минимальной концентрации соли свинца и кобальта (никеля), при которых возможно образование твердых фаз PbS, CoS,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  либо PbS, NiS,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , использован термодинамический подход, позволивший определить концентрационные области их образования в уже используемых нами системах, включающих дополнительно соль кобальта либо никеля рис. 13. Ниже концентрационных

поверхностей, ответственных за образование PbS и CoS, PbS и NiS, возможно легирование сульфида свинца переходными металлами.

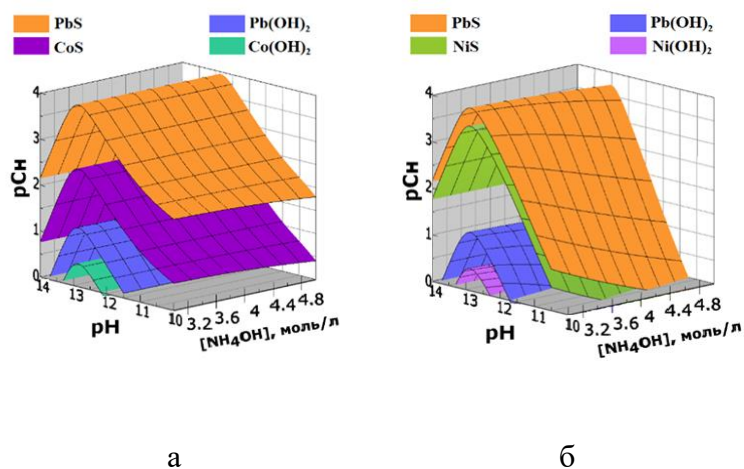


Рисунок 13 – Граничные условия образования твердых фаз PbS, CoS (NiS), Pb(OH)<sub>2</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> в системе «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>Cit – CoCl<sub>2</sub> (NiCl<sub>2</sub>) – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» при изменении pH и водного раствора аммиака. Расчет выполнен при T = 298 К [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS]<sub>н</sub> = 0.58 моль/л, [Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>] = 0.3 моль/л

Микроизображения пленок PbS(Co) (а), PbS(Ni) (б), полученных на основе выполненных расчетов, как видно из рис.14, сохраняют огранку кристаллитов, подобную пленке PbS, при уменьшении их размера. Использование комбинированной добавки 0.002 моль/л CoCl<sub>2</sub> (NiCl<sub>2</sub>) с 0.15 моль/л NH<sub>4</sub>I сопровождается потерей огранки зерен с уменьшением их размера в ~5 раз. В пленках PbS(Co) и PbS(Ni) содержание основных элементов (Pb и S) незначительно уменьшается за счет появления 0.11 ат.% Co (Ni), а в слоях PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) снижается концентрация свинца до 49.7 (50.3) ат.% и серы до 48.45 (46.97) ат.%, но появляется йод до 1.75 (2.63) ат.% йода при сохранении содержания переходного металла (~0.1 ат.%).

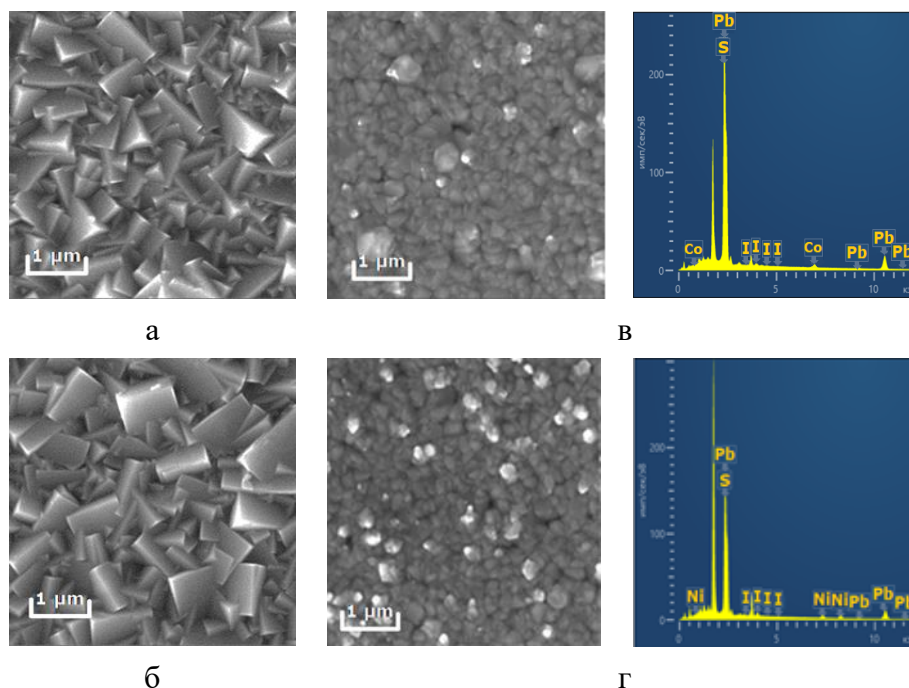


Рисунок 14 – Микроизображения и электрограммы пленок PbS(Co) (а), PbS(Ni) (б), PbS(I, Co) (в), PbS(I, Ni) (г), полученных из реакционной смеси, содержащей 0.002 моль/л CoCl<sub>2</sub> (NiCl<sub>2</sub>) (а,б, в, г), и комбинации с 0.15 моль/л NH<sub>4</sub>I (в,г)

Интенсивности рефлексов пленок PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) на экспериментальных рентгенограммах (рис. 15) отличаются от интенсивностей рефлексов

нелегированной пленки PbS, отчетливо наблюдаемые для (111) и (200). Можно полагать, что кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111), формирующие нелегированную пленку PbS, изменяют тип преимущественной ориентации зерен на (200) в пленке PbS(I). При дополнительном введении Co (Ni) в структуру пленки PbS(I) сохраняется ориентация зерен в направлении (200), причем интенсивность рефлексов незначительно повышается.

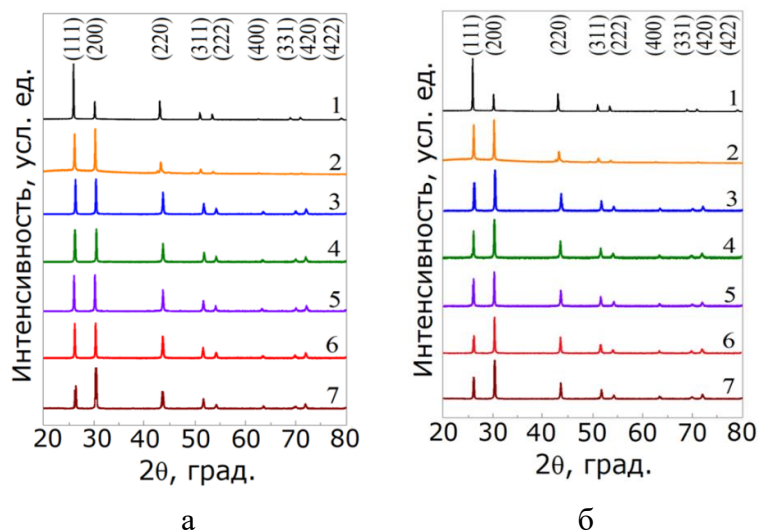


Рисунок 15 – Рентгенограммы пленок PbS (1), PbS(I) (2) и PbS(I,Co) (а) и PbS(I,Ni) (б), химически осажденных из реакционной смеси, содержащей хлорид кобальта (никеля), моль/л: 0.001 (3), 0.002 (4), 0.004 (5), 0.012 (6) и 0.02 (7)

Уточнение структурных параметров обсуждаемых пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) из экспериментальных рентгенограмм, проведенное методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof Suite и учетом наличия текстуры кристаллитов, формирующих пленки, представлены в табл. 1.

Таблица 1. 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,Co) и PbS(I, Ni)

[MeCl <sub>2</sub> ], моль/л	0.001	0.002	0.004	0.012	0.02
CoCl <sub>2</sub>					
$a_{B1}$ , нм	0.59357(1)	0.59363(8)	0.59362(1)	0.59363(2)	0.59373(2)
$T_{(200)}$ , %	27.5±4	23.5±4	23.9±4	22.1±4	28.1±5
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	15.0±4	17.4±5	14.8±4	15.0±4	18.2±5
$D$ , нм	135±10	167±15	189±20	151±15	133±10
$S \times 10^{-4}$ , кН/м <sup>2</sup>	0.61	-0.81	-0.44	-0.68	-2.79
[NiCl <sub>2</sub> ]					
$a_{B1}$ , нм	0.59389(2)	0.59402(4)	0.59382(1)	0.59368(6)	0.59364(2)
$T_{(200)}$ , %	20.0±4	17.8±4	10.4±2	15.2±3	22±4
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	20.6±5	20.8±5	21±5	19.5±4	19.5±4
$D$ , нм	149±15	156±20	153±15	141±15	130±10
$S \times 10^{-4}$ , кН/м <sup>2</sup>	-6.17	-8.95	-4.66	-1.81	-0.89

Оптическими исследованиями пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) установлено, что с повышением содержания соли переходного металла в пленке PbS(I) существенно уменьшается ширина запрещенной с 0.78 эВ до 0.51-0.49 эВ и до 0.53-0.57 эВ для пленок PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) соответственно. Это может быть объяснено значительным снижением содержания в них йода. Так, в пленках PbS(I, Co) содержание йода уменьшается с 2.7 до 1.75-1.47 ат. %, а в пленках PbS(I, Ni) до 2.23 ат. %.

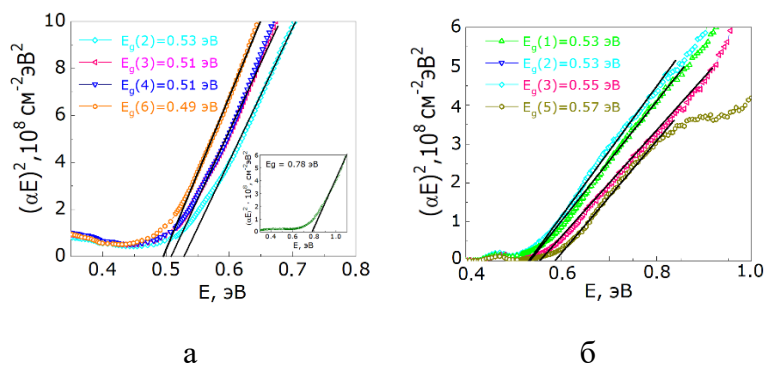


Рисунок 16 – Спектры поглощения пленок PbS(I,Co) (а) и PbS(I,Ni) (б), построенные в виде  $(\alpha E)^2$  от  $E$ . Реакционная смесь содержала  $\text{CoCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2$ ), моль/л: 0.001 (1), 0.002 (2), 0.004 (3), 0.008 (4), 0.012 (5), 0.02 (6)

Введение ионов только переходного металла в реакционную смесь позволяет получить вольтовую чувствительность пленок PbS(Co) и PbS(Ni), не превышающую 100 мкВ. Введение комбинированной добавки  $\text{NH}_4\text{I}$  и  $\text{CoCl}_2$  ( $\text{NiCl}_2$ ), как видно из рис.17, способствует увеличению вольтовой  $U_S$  чувствительности до 2700 и 2900 мкВ, что в 1.5 и 1.6 раза выше по сравнению с пленкой PbS(I) (рис. 10а) благодаря синергетическому эффекту действия йода  $\text{I}^-$  и переходных металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ). Темновое сопротивление  $R_T$  пленок PbS(I,Co) снижается в пределах от 700 до 500 кОм, а PbS(I, Ni) растет от 700 до 1800 кОм. В известных источниках не удалось найти информацию о таком существенном сенсibiliзирующем эффекте комплексной добавки на химически осажденные пленки PbS.

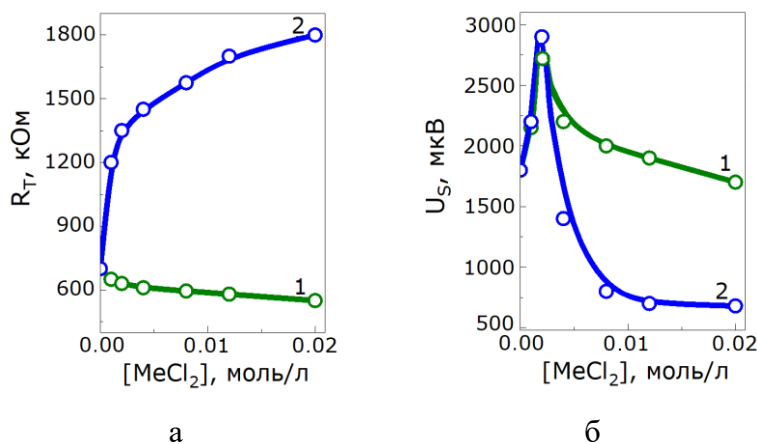
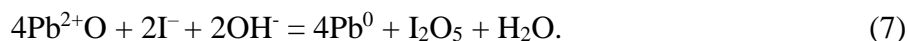


Рисунок 17 – Зависимости темнового сопротивления  $R_T$  (а) и вольтовой чувствительности  $U_S$  (б) пленок PbS(I, Co) (1), PbS(I, Ni) (2) от концентрации  $\text{MeCl}_2$  в реакционной ванне

Исследование эффекта Холла в пленках PbS(I, Co) показало, что, несмотря на малое содержание вошедшей примеси кобальта в кристаллическую структуру, происходит увеличение носителей заряда в виде дырок с  $6.9 \times 10^{15}$  до  $1.92 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а их подвижность уменьшается с 1.28 до 0.36  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , обеспечивая более высокую вольтовую чувствительность тонкопленочного сульфида свинца.

Впервые ИК спектроскопией на поверхности пленок PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni) обнаружена фотоактивная фаза I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в области частот колебаний 830-835 см<sup>-1</sup> [14] (рис. 18б), образующуюся по реакции



Значительный вклад в повышение вольтовой чувствительности пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni) вносит помимо светочувствительных фаз PbI<sub>2</sub> (рис.18а) и I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис.18б), фотоактивная фаза йодат-иона IO<sub>3</sub><sup>-</sup> на их поверхности, получаемая по реакции



На поверхности обсуждаемых пленок зарегистрированы также соединения PbO, CoO и NiO, образование последних можно записать реакциями

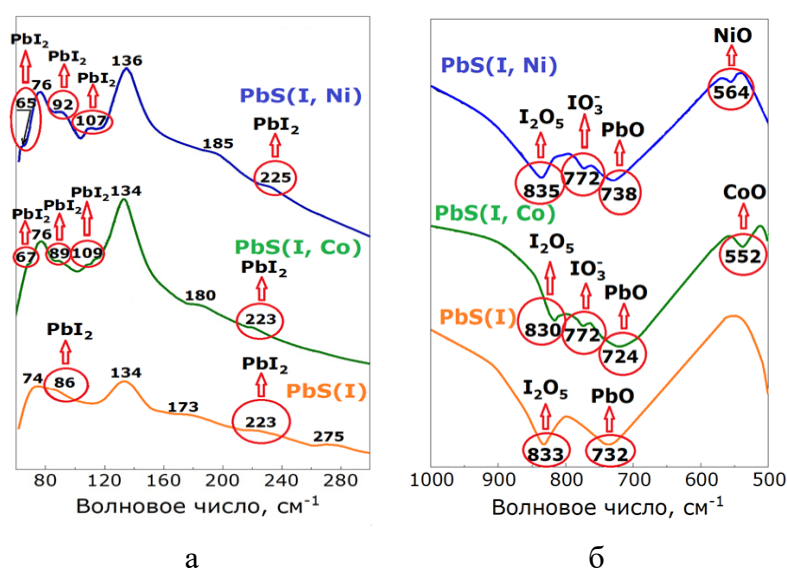


Рисунок 18 – Спектры комбинационного рассеяния в диапазонах 70 - 300 см<sup>-1</sup> (а) и инфракрасные спектры 500-1000 (б) см<sup>-1</sup> пленок PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), химически осажденных в течение 90 мин на подложки из предметного стекла при [NH<sub>4</sub>I] = 0.15 моль/л и [MeCl<sub>2</sub>] = 0.002 моль/л

Важным преимуществом химического осаждения PbS(I), PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), является возможность получения фоточувствительных пленок без дополнительной высокотемпературной операции термосенсибилизации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование химического осаждения пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Co) и PbS(I, Ni) с целью установления взаимосвязи 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, SiO<sub>2</sub>/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 NH<sub>4</sub>I 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 0.05-0.30 моль/л, а также в комбинации с солью переходного металла (CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>) 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<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>;

– 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 фотоактивных фаз PbI<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> еще йодат-ионов IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, формирование которых обусловлено синергетическим эффектом, возникающим при химическом осаждении из аммиачно-цитратной реакционной смеси в присутствии комбинированной добавки NH<sub>4</sub>I с CoCl<sub>2</sub> (NiCl<sub>2</sub>).

#### **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<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) или катионами переходных (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) 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 ( $E_g = 1.45 \text{ эВ}$ ))

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 – перспективных гетероструктур для мощных полевых транзисторов с повышенным коэффициентом усиления в коротковолновой части сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн.

### Цитируемая литература

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. 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.
8. Wang, Y. Band gap engineering of a soft inorganic compound  $PbI_2$  by incommensurate van der Waals epitaxy / Y. Wang, Y.Y. Sun, S. Zhang, T.M. Lu, J. Shi // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 108. – P. 013105.
9. Panturotai, K. Structural and optical properties of undoped and Sb-doped lead oxide thin films synthesized via the chemical bath deposition method / K. Panturotai, C. Krataithong, P. Pluengphon, E. Wongrat, A. Tubtimtae, B. Inceesungvorn // Optical Materials. – 2022. – Т. 126. – С. 112179.
10. 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.
11. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – Издательство иностранной литературы: Москва, 1963. – 590 с.
12. Scanlon, W.W. Polar semiconductors / W.W. Scanlon // Solid State Physics. – Academic Press, 1959. – Vol. 9. – P. 83-137.

13. Гудаев, О.А. Перенос и рекомбинация носителей заряда в фоточувствительных слоях PbS / О.А. Гудаев, В.К. Малиновский, Э.Э. Пауль // Автометрия. – 1994. – №. 4. – С.3-21.

14. Ellestad, O.H. Infrared and Raman Studies of Crystalline I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (IO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (IO)<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> and I<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / 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.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. Maskaeva, L.N. Cobalt-Doped Chemically Deposited Lead-Sulfide Films / L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova V.F. Markov, V.I. Voronin, **A.V. Pozdin**, I.O. Selyanin, A.I. Mikhailova // Semiconductors. – 2022. – Vol. 56. – No 2. – P. 91-100. 0.6 п.л./0.1 п.л. (Scopus, Web of Science).

2. Maskaeva, L.N. The influence of iodide addition on the composition, morphology, crystal structure, and semiconductor and photoelectric properties of PbS films / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, E.V. Mostovshchikova V.I. Voronin, **A.V. Pozdin**, A.V. Beltseva, I.O. Selyanin, I.V. Baklanova // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – No 26. – P.16085-16100. 0.94 п.л./0.15 п.л. (Scopus, Web of Science).

3. Маскаева, Л.Н. Структурные характеристики и фотоэлектрические свойства легированных йодом химически осажденных пленок PbS / 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. 0.6 п.л. / 0.1 п.л.

4. Kozhevnikova, N.S. The effect of sulfur precursor on the morphology, properties and formation mechanism of chemical bath deposited Pb<sub>1+x</sub>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. – No.127936. 0.8 п.л./0.15 п.л. (Scopus, Web of Science).

5. 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. – Vol. 26. – No. 14. – P.10641-10649. 0.5 п.л./0.1 п.л. (Scopus, Web of Science).

**Патент РФ**

6. Пат. 2783294 Российская Федерация, МПК H01L 21/208. Способ получения фоточувствительных пленок сульфида свинца / Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Борисова Е.С., **Поздин А.В.** –№ 2022103882; заявл. 16.02.2022; опубл. 11.11.2022, Бюл. №32. – 9 с; 0.6 п.л. / 0.15 п.л.

**Другие публикации**

7. 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. 0.5 п.л./0.15 п.л.

8. Пими́на, А.В. Влияние природы халькогенизатора на граничные условия образования и морфологию пленок PbS при гидрохимическом осаждении / А.В. Пими́на, **А.В. Поздин**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.69. – №1. – С.52-62. 0.5 п.л./0.15 п.л.

9. Борисова, Е.С. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение пленок Co<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S / Е.С. Борисова, **А.В. Поздин**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т.69. – № 2. – С.69-79. 0.5 п.л./0.15 п.л.

и 17 тезисов докладов конференций.