

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Поздина Андрея Владимировича “Пленки PbS, легированные йодом и переходными элементами (Co, Ni): синтез, состав, структура, свойства”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Актуальность темы. Диссертационная работа Поздина А.В. выполнена в рамках одного из важных направлений физической химии – разработка физико-химических основ создания быстродействующих полупроводниковых фотодетекторов, активных в ИК- и ближней ИК-областях. Для этих целей перспективными являются материалы на основе узкощелевого сульфида свинца. Среди используемых методов получения подобных пленочных материалов наиболее функциональным методом признан в нашей стране и за рубежом метод химического осаждения из водных растворов, физико-химические основы которого активно и успешно разрабатываются в последние десятилетия на кафедре физической и коллоидной химии Уральского политехнического Института и УрФУ. Поиск стратегий создания эффективных фотодетекторов на основе сульфида свинца и выяснение механизмов их фотоэлектрических свойств является предметом современных исследований.

Установлено, что для повышения фоточувствительности детекторов необходима смена типа проводимости пленок на основе сульфида свинца с *n* на *p*. Исследования, выполненные в последнее десятилетие, показали, что существенную роль в этих процессах играет легирование сульфида свинца либо галогенами (Cl, Br, I), когда происходит, так называемый эффект самокомпенсации, либо акцепторными допантами типа 3d-металлов (Co, Ni). Научный и прикладной интерес в этом случае представляет проведение систематических исследований эффектов совместного допирования на синтез, морфологические, структурные и фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца, а также дальнейшее изучение структурных и фотоэлектрических свойств с целью установления механизмов самокомпенсации при допировании йодом.

Тема и задачи диссертационной работы Поздина А.В. полностью соответствуют этому направлению современных исследований в области создания быстродействующих фотодетекторов и фотоприемных устройств, что определяет ее высокую актуальность.

Структура и содержание диссертации, подтверждение публикаций автора.

Диссертационная работа Поздина А.В. состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал диссертации хорошо

апробирован, был представлен на многих конференциях, в 5 публикациях в рецензируемых российских и высокорейтинговых международных журналах, включенных в список ВАК. По материалам диссертации есть один патент.

В первой главе диссертации приведен список подложек (их 13), используемых для осаждения пленок, и их характеристика. Изложена методика химического осаждения пленок сульфида свинца и предварительной подготовки подложек к осаждению, перечислены используемые для этого реактивы и реакционные смеси. Описан примененный в работе комплекс структурных и спектроскопических методик, а также соответствующих приборов для исследования морфологических свойств поверхности (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ)), для фазового анализа и определения структурных характеристик фаз (рентгеновская дифракция), для анализа примесных фаз и соединений с низким содержанием (Рамановская и ИК-спектроскопия). Перечислены методы измерения фотоэлектрических и электрических свойств (эффект Холла, спектральная и вольтовая фоточувствительность, электросопротивление, вольт-амперная зависимость).

Во второй главе представлены результаты комплексного исследования влияния типа подложки на морфологические, структурные и оптические свойства пленок исходного нелегированного сульфида свинца, химически осажденных из водных растворов. Предварительно приведен краткий литературный обзор по химическому осаждению из водных растворов и роли подложки в свойствах полученных пленок. Вначале проведен анализ ионных равновесий с учетом кристаллизационного фактора и определены концентрационные диапазоны образования сульфида свинца и $Pb(OH)_2$ из цитратно-аммиачной реакционной смеси " $Pb(CH_3COOH)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - NH_4OH - N_2H_4CS$ " при $T=353$ К.

Для пленок, осажденных на подложки (предметное стекло, фотостекло, ситалл, сапфир, кварц, поликор, Si(100), Si(111), Ge-n типа, Ge-p типа, SiO_2/Si , ITO/стекло, Au/стекло), протравленные предварительно в HF, методами СЭМ и АСМ проведен анализ размера и кристаллографической огранки зерен, толщины, топологии и фрактальной размерности пленок. Определены составы пленок, все пленки за исключением, осажденных на кремниевые подложки, имеют избыточное содержание свинца. Анализ топологии пленок показал, что рельеф пленки не наследует микрорельефа подложки, но среднеквадратичная шероховатость пленок Rq , выращенных на монокристаллических подложках и поликристаллическом ситалле, ниже, чем на аморфных подложках, а максимальная высота профиля Rz линейно уменьшается в ряду: Si(111) – ситалл – Au/стекло – Si(100) – ITO/стекло – Ge n-типа – кварц - предметное стекло – фотостекло. Оценка фрактальной

размерности D_s , определяющей степень заполнения поверхности подложки материалом пленки, показала, что все пленки имеют близкие значения и характеризуются моделью роста пленки по механизму агрегации "кластер-частица".

С использованием полнопрофильного анализа рентгенограмм установлено формирование преимущественной ориентировки кристаллитов в пленках по плоскостям (111), (110) и (100), определены размеры ОКР, упругие напряжения и микродеформация. Составлена карта преимущественных ориентировок и коэффициентов текстур для всех типов подложек.

По результатам исследований в качестве наиболее функциональных подложек для фотоэлектрических приложений рекомендованы ситалл и Si(111).

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты по влиянию добавки йода на морфологические, структурно-фазовые, оптические, спектроскопические, фотоэлектрические и электрофизические свойства пленок PbS(I), приведен краткий обзор литературы на эту тему. По результатам анализа ионных равновесий в реакционной смеси " $Pb(CH_3COOH)_2-Na_3C_6H_5O_7-NH_4OH-NH_4I-N_2H_4CS$ " с учетом кристаллизационного фактора определены концентрационные области образования фаз PbS и $Pb(OH)_2$ при $T=353$ K, показана ингибирующая роль реагента NH_4I для понижения константы скорости образования твердой фазы PbS(I).

С применением методов СЕМ, АСМ и полнопрофильного анализа рентгенограмм установлено, что с увеличением содержания йода в пленках PbS(I) происходит потеря кристаллографической огранки агрегатов, снижаются все числовые параметры (R_q , R_z , D_s) рельефа поверхности пленки, коррелируя с уменьшением размера областей когерентного рассеяния и потерей их преимущественной ориентации. При этом, происходит рост микродеформации и плотности дислокаций. Температурные зависимости резистивности в широком диапазоне температур подчиняются обратному закону Аррениуса, характерному для поликристаллических пленок без признаков текстуры.

Методами Рамановской и ИК-спектроскопии пленок PbS и PbS(I) обнаружено присутствие PbI_2 и фоточувствительной фазы I_2O_5 . Показано, что с увеличением концентрации допирующей добавки (I) происходит увеличение ширины оптической щели, и возникают дополнительные пики поглощения, связываемые с примесными уровнями йода и вакансий свинца и серы.

Измерения вольтовой чувствительности и эффекта Холла обнаружили, экстремальный характер зависимостей вольтовой чувствительности, концентрации носителей и их подвижность с ростом содержания йода в пленке. Пленка с максимумом вольтовой чувствительности имеет минимальную концентрацию дырочных носителей и низкую подвижность. В

главе анализируется механизм самокомпенсации. Предполагается формирование комплексов "Pb-I₂" акцепторной природы при введении донорных примесей йода.

В четвертой главе представлены экспериментальные данные по влиянию совместных допирующих добавок йода и 3d-металлов (Co, Ni) на морфологические, структурно-фазовые, оптические, спектроскопические, фотоэлектрические и электрофизические свойства пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), приведен обзор литературы на эту тему. Вначале проведен анализ ионных равновесий с учетом кристаллизационного фактора и определены концентрационные диапазоны образования PbS, CoS, Pb(OH)₂ и Co(OH)₂ из реакционной смеси "Pb(CH₃COOH)₂-Na₃Cit-CoCl₂-NH₄OH-NH₄I-N₂H₄CS", а также PbS, NiS, Pb(OH)₂ и Ni(OH)₂ из реакционной смеси "Pb(CH₃COOH)₂-Na₃Cit-NiCl₂-NH₄OH-NH₄I-N₂H₄CS" при T=298 K, показана термодинамическая возможность совместного осаждения или легирования с образованием Pb_{1-x}Co_xS и Pb_{1-x}Ni_xS.

В разделе подробно исследовано влияние низких концентраций добавок Co (менее 0.1%) и Ni (0.05-0.16%) на свойства пленок PbS(Co,I) и PbS(Ni,I). СЭМ, АСМ и полнопрофильный анализ рентгенограмм показали, что при двойном легировании и малом содержании Co (Ni) имеет место общее снижение размеров агрегатов и потеря их кристаллографической огранки, падение основных параметров рельефа (Rz, Rq), при этом пленки сохраняют незначительную текстуру типа (100). Параметры решетки для пленок PbS(I,Ni) всегда выше, чем для пленок PbS(I,Co), благодаря более высоким концентрациям внедренного йода в присутствии Ni.

Двойное легирование по сравнению с легированием йодом приводит к уменьшению оптической ширины щели почти в полтора раза. Обнаружен синергетический эффект повышения вольтовой чувствительности пленок PbS(Co,I) и PbS(Ni,I) при двойном допировании и малых концентрациях Co и Ni. По данным измерений эффекта Холла повышение чувствительности сопровождается более высокой концентрацией дырочных носителей и их подвижностью по сравнению с пленками PbS(I). Повышенная вольтовая чувствительность связывается также с дополнительным эффектом от присутствия fotocувствительных фаз PbI₂, I₂O₅, обнаруженных КР- и ИК-спектроскопией в пленках PbS(Co,I) и PbS(Ni,I).

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций.

Положения и выводы диссертации базируются на современных представлениях физической химии и материаловедения, апробированных приемах синтеза, актуальных аналитических и структурных методиках характеристики пленок, использованных диссертантом, и методиках исследования их фотоэлектрических и электрических свойств.

Представленные экспериментальные данные, в том числе, рентгеновской дифракции, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, имеют высокое качество. Основные выводы демонстрируют преемственность и развивают основополагающие работы, посвященные получению методом химического осаждения из растворов полупроводниковых активных в ИК-области пленочных фотодетекторов. Диссертант, в целом, корректно и грамотно применяет принятую терминологию при интерпретации и анализе экспериментальных данных, хорошо владеет литературой (список литературных источников содержит 242 ссылки).

Научная новизна результатов.

1. Показана возможность формирования однородных пленок нелегированного PbS методом химического осаждения при $T=353$ K на серии подложек - кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), поликор, SiO₂/Si, Ge n-типа, Ge p-типа, ITO/стекло Au/стекло. Методами СЭМ и АСМ установлено, что рельеф подложки не наследуется пленкой, но топологические характеристики ее поверхности (среднеквадратичная шероховатость Rq, максимальная высоты профиля Rz) зависят от типа подложки. Пленки PbS, осажденные на Si (111) и ситалле, могут быть рекомендованы для фотоэлектрических приложений, как имеющие минимальные Rq и Rz.
2. Для пленок, осажденных на подложки кварц, фотостекло, предметное стекло, ситалл, сапфир, Si(111), Si(100), поликор, SiO₂/Si, Ge n-типа, Ge p-типа, ITO/стекло Au/стекло, с использованием полнопрофильного анализа рентгеновских спектров составлена карта текстур (111), (110) и (100) в пленках PbS, определены коэффициенты текстуры. Установлена тенденция снижения значений микродеформации при переходе от преимущественной ориентации кристаллитов (111) к (100).
3. Установлено, что с ростом концентрации йод-содержащего реагента NH₄I имеет место ингибирующее действие легирующей добавки для формирования пленки PbS(l) и падение эффективной константы скорости образования твердой фазы PbS(l) с $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ в отсутствие NH₄I до $9.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для концентрации NH₄I 0.3 моль/л в реакционной смеси.
4. Обнаружено, что с увеличением концентрации йода в пленках PbS(l) происходит разориентация и снижение размеров областей когерентного рассеяния, что сопровождается ростом плотности дислокаций, и может вызывать перестройку дислокационной структуры, что существенно для концентрации и подвижности носителей заряда и регулирования полупроводниковых свойств пленок PbS(l).

5. Исследование эффекта самокомпенсации в пленках PbS(I) с использованием эффекта Холла показало, что с увеличением концентрации йода происходит изменение типа проводимости с электронного на неустойчивый дырочный. При этом, зависимость концентрации носителей $n(p)$ имеет немонотонный характер: $4.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (n) для нелегированного PbS, $0.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (p) и $6.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (p) для содержания йода 2.7% и 3.4% соответственно. Подвижность носителей также экстремально изменяется в зависимости от содержания йода.
6. Химически осажденные пленки PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), полученные при введении в реакционную смесь легирующих реагентов иодида аммония в комбинации с солями переходных металлов (Ni, Co), проявляют повышенную вольтовую чувствительность и эффект самокомпенсации носителей, проявляющийся в смене типа проводимости с электронного на дырочный.
7. Методами КР и ИК- спектроскопии в пленках PbS(I) обнаружены фотоактивные фазы PbI_2 и I_2O_5 , и в пленках PbS(I,Co) и PbS(I,Ni), полученных при введении в реакционную смесь легирующих реагентов иодида аммония в комбинации с солями переходных металлов (Ni, Co), найдены также иодат-ионы IO_3^- , с чем связывается повышенная фоточувствительность пленок PbS(I,Co) и PbS(I,Ni).

Научная и практическая значимость работы

Основная практическая и научная значимость работы состоит в развитии метода химического осаждения пленочных материалов на основе сульфида свинца для достижения высоких показателей фоточувствительности в ИК-области.

В работе получен блок результатов о формировании преимущественных ориентировок (111), (110) и (100) кристаллитов PbS в зависимости от типа подложки. Контролируемое формирование текстуры пленок может дать возможность дополнительно регулировать их фотоэлектрические свойства, например, благодаря различным энергиям ловушек носителей для различающихся типов кристаллографических поверхностей. Результаты представляют ценность для установления механизма влияния на рост текстурированных пленок PbS таких факторов, как химическая среда осаждения, степень кристалличности подложки и ее кристаллографическая ориентация.

Значимыми представляются все результаты, обнаруживающие эффект самокомпенсации, то есть смены типа проводимости с электронного на дырочный, в пленках PbS при допировании галогеном (I), а также при двойном допировании ((I,Co),(INi)).

Заслуживают отдельного внимания данные о повышенной фоточувствительности пленок двойного легирования $PbS(I,Ni)$ и $PbS(I,Co)$, содержащих малые концентрации переходных металлов и фотоактивные I_2O_5 и PbI_2 . Они представляют не только практический интерес, но и важны с точки зрения дальнейшего развития химической методики двойного допирования и выяснения взаимного влияния допантов на структурные характеристики, оптические и фотоэлектрические свойства пленок PbS .

Вопросы и комментарии по диссертации в целом.

1. Авторы, анализируя фрактальные размерности поверхности пленок $PbS(I)$, приходят к выводу, что с увеличением концентрации йод-содержащего реагента происходит изменение типа механизма формирования пленки. Для нелегированной пленки имеет место механизм по типу агрегации кластер-частица, для легированной йодом - механизм кластер-кластерной агрегации. Каковы, по мнению автора, химические причины смены механизма?
2. Упругие напряжения, обозначаемые в работе S и рассчитанные из усредненного параметра кристаллической решетки (формула 1.6), - это напряжения первого рода. Термин микронапряжения S , часто встречающийся в тексте (например, стр. 7,22,55,57,59,85,134), для них не используют. Этой формулой оценивают все упругие напряжения в пленке, выращенной на подложке, и различные напряжения роста, и напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решетки, КТР пленки и подложки. В связи с этим неверно утверждение на стр.63 "так называемые внутренние напряжения S (напряжения роста), которые нами рассчитаны при исследовании структуры пленок $PbS,..$ ".
3. В главах 2,3,4 выполнены численные оценки преимущественной ориентировки кристаллитов в пленках PbS , $PbS(I)$, $PbS(I,Co)$ и $PbS(I,Ni)$, осажденных при $T=353$ К. По каким формулам определены коэффициенты текстуры, в методической первой главе не указано. Это тем более необходимо, поскольку в разных главах значения безразмерных коэффициентов текстуры приведены в разном виде. Во второй и четвертой они представлены в процентах, и например, значения, приведенные для нелегированного PbS в третьей главе, только переводом из процентов, указанных во второй главе, не получить.
4. На странице 97 приведена зависимость подвижности носителей заряда от концентрации йода в пленках и размера зерен (график 3.126). Почему для анализа взяты значения размера агрегатов, определенные из снимков сканирующей электронной микроскопии (670-220 нм, стр.76), а не соответствующие значения областей когерентного рассеяния (249-65 нм, стр.86). Последние дают минимальные и более

реалистичные оценки расстояний между межкристаллитными границами и соответственно оценки длин свободного пробега носителей?

5. При обсуждении механизма самокомпенсации при введении примеси (I) в PbS предполагается формирование дефектов акцепторной природы в виде комплексов "Pb-I₂" (стр.98). Возникает вопрос, почему в диссертации не обсуждается влияние на эффект самокомпенсации дислокаций, в том числе зернограничных, рост плотности которых обнаружен с увеличением концентрации допанта, и которые могут выступать в качестве акцепторного дефекта?
6. При двойном допировании концентрации компонентов Pb, S, I, Ni(Co) в пленках взаимозависимы, также сложный немонотонный характер имеет изменение структурных характеристик. Можно предложить использовать в этом случае статистический корреляционный анализ для выявления тенденций в составе и в структурных свойствах пленок PbS(I,Co) PbS(I,Ni).
7. В тексте диссертации есть ошибки, опечатки, неверные запятые: "меньших размераов..", "производстве полупроводниковых устройствах" (стр.15), "поверхностных загрязненных" (стр.17), "Эти пленке.." (стр.18), "свободной, свободных..." (стр.30), "..доказательствающих.." (стр.106). Есть несогласованные и неясные предложения. Например, "Ему характерна высокая термическая стойкость..", "среди стекол, основой которой служит..." (стр.13), "Исследование синтезированной пленки PbS на поверхности ITO/стекло представляет собой локально неоднородную поверхность" (стр.39), "учитывается, что часть зерен в объеме пленки может быть упорядочена.." (стр.51), "При этом, учитывая низкую растворимость фаз, велика вероятность их образования (стр.82)", "с использованием в качестве модели порошкового PbS, обладающего кристаллохимической корректностью" (стр.87).

Общая оценка диссертационной работы

Отмеченные замечания не снижают общего хорошего впечатления от работы. Диссертация Поздина А.В. является законченной научно-квалификационной работой, ее результаты, несомненно, представляют интерес для развития физико-химических основ создания быстродействующих полупроводниковых детекторов и фотоприемников. В диссертации представлен большой объем качественных экспериментальных данных; работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Диссертация хорошо структурирована и оформлена, содержит большое количество графиков и иллюстраций. В каждом разделе есть введение по типу краткого литературного обзора, содержащее значительное количество

ссылок, и заключительные выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а по актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ», а ее автор Поздин Андрей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук», доктор химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела).



Шалаева Елизавета Викторовна
28.11.2024

Тел.+7(912) 674 8123, shalaeva@ihim.uran.ru

Адрес: ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, Свердловская область, 620990

Подпись Шалаевой Е.В. заверяю
Ученый секретарь Института химии
Твердого тела УрО РАН

к.х.н. Липина Ольга Андреевна

