

УДК 546.22/.24

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ

© 2023 г. Л. Н. Маскаева^{1, 2, *}, В. Ф. Марков^{1, 2}, В. И. Воронин³,
А. В. Поздин¹, Е. С. Борисова¹, И. А. Анохина⁴

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

²Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620062 Россия

³Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

⁴Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.08.2022 г.

После доработки 23.10.2022 г.

Принята к публикации 23.10.2022 г.

Установлено ингибирующее действие йодида аммония NH_4I на кинетику роста пленки сульфида свинца при варьировании его исходной концентрации в растворе в пределах 0.05–0.40 М. Введение ингибитора способствует уменьшению размеров зерен, увеличению до ~13% частиц нанодиапазона и до 3.7 ат. % йода в составе пленок PbS в зависимости от условий синтеза. По результатам рентгеновских исследований установлено, что синтезированные слои сохраняют кубическую структуру $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). При повышении концентрации ингибирующей добавки в растворе наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки сульфида свинца от 0.59315(1) до 0.59442(3), что связано с замещением серы йодом в кристаллической решетке PbS. Максимум спектральной чувствительности и “правая” граница фотоответа пленок PbS сдвигаются в коротковолновую область — с 2.5 до 2.2 мкм и с 3.0 до 2.8 мкм соответственно, что может быть следствием образования широкозонной фазы PbI_2 . Низкотемпературными исследованиями пленок, осажденных в присутствии 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I , определены значения термической ширины запрещенной зоны, составившие 0.46 и 0.51 эВ при энергии активации примесных акцепторных уровней соответственно 0.135 эВ и 0.153 эВ. Легированные йодом пленки PbS имеют относительно высокую вольт-ваттную чувствительность к ИК-излучению за счет инверсии зон проводимости ($n \rightarrow p$) при аномально малых значениях постоянной времени.

Ключевые слова: сульфид свинца, тонкие пленки, химическое осаждение, легирование, йодид аммония, спектральная характеристика, термическая ширина запрещенной зоны, вольт-ваттная чувствительность

DOI: 10.31857/S0002337X23040061, EDN: VTOPPB

ВВЕДЕНИЕ

Сульфид свинца PbS — узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К), регистрирующий излучение в инфракрасном диапазоне (0.4–3.0 мкм), до сих пор вызывает повышенный интерес, благодаря его успешному технологическому применению. Перспективность использования сульфида свинца обусловлена его уникальными функциональными свойствами (электрофизическими и фотоэлектрическими), которые можно регулировать, изменяя размер и форму зерен. Это обеспечивает сульфиду свинца потенциальные преимущества в

различных приложениях, включая ИК-детекторы [1], сенсоры для определения токсичных соединений в воздухе и тяжелых металлов в водной среде [2, 3], преобразователи солнечной энергии [2, 4–9] и светоизлучающие диоды [10]. Исследовательские работы по синтезу тонкопленочного сульфида свинца интенсивно развиваются не только из-за указанных приложений, но и ввиду возможности применения в качестве фотоактивного слоя в перовскитных фотоэлектрических элементах на основе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [11, 12], устройствах на основе p – n -переходов, таких как светодиоды [13], компоненты памяти [14] и фотодетекторы [15, 16].

Из известных физических и химических методов получения пленок сульфида свинца по своей простоте, эффективности и возможности дозированного легирования в процессе роста выделяется технология химического осаждения, не требующая высоких температур и давлений.

Обзор литературы показал, что важную роль в приобретении фотопроводящих свойств химически осажденными слоями сульфида свинца с управляемыми характеристиками играют примеси, которые могут входить в решетку сульфида свинца и играть роль доноров или акцепторов. Например, при окислении PbS адсорбированный на микродефектах кристаллитов кислород поглощается зернами слоев за счет химического связывания с образованием кислородсодержащих соединений ($2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PbO , PbSO_4 , $n\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, PbSO_3) [17, 18], выступающих в полупроводнике как акцепторная примесь.

Введение кислородсодержащих примесей в пленку PbS может быть реализовано добавкой в реакционный раствор окислителей [19, 20], например, сульфита натрия Na_2SO_3 [21], пероксида водорода H_2O_2 [22, 23], пиросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [24], смеси пероксодисульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 [25, 26].

Сульфид свинца в соответствии с фазовой диаграммой Pb–S обладает нестехиометрией из-за незначительного избытка атомов свинца по отношению к сере [27] и в связи с этим является полупроводником *n*-типа. С точки зрения представлений о механизме фотопроводимости в поликристаллических пленках PbS обязательными условиями высокой фоточувствительности являются инверсия типа проводимости от электронной к дырочной, а также высокая степень компенсации примесных уровней в объеме кристаллитов [24, 28].

В подавляющем большинстве публикаций, посвященных синтезу пленочного сульфида свинца методом химического осаждения, вопрос о применении легирующих галогенидсодержащих примесей не обсуждается. В качестве исключения можно указать работу, в которой рассмотрено легирование пленок сульфида свинца бромидом калия KBr и установлено изменение проводимости с *n*-типа на *p*-тип [29]. В результате авторами была получена экстремальная зависимость фоточувствительности от концентрации бромида калия. Однако исследователи, несмотря на то что используемая для химического осаждения реакционная смесь содержит значительно превышающую концентрацию окислителя в виде сульфита натрия Na_2SO_3 (0.08 моль/л) по сравнению с концентрацией бромида калия KBr $(1.4\text{--}8.4) \times 10^{-4}$ моль/л, акцентируют внимание на отсутствии брома в пленках PbS, не упоминая об образовании кислородсодержащих соединений. Хотя именно последние, по мнению [21], обязательно образуются в слое в

присутствии Na_2SO_3 , обеспечивая изменение типа проводимости пленок PbS. Возникает вопрос, какое именно соединение, KBr или Na_2SO_3 , явилось причиной инверсии зон проводимости в тонкопленочном сульфиде свинца. Неоднозначность установленного в [29] эффекта, а также влияния галогенидсодержащих соединений на морфологию, кристаллические характеристики слоев PbS и величину фоточувствительности тонкопленочных слоев сульфида свинца требует дальнейшего изучения.

Настоящая работа посвящена изучению связи между фотоэлектрическими свойствами, морфологией, составом и кристаллической структурой химически осажденных пленок PbS в присутствии легирующей добавки йодида аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки PbS получали на предварительно обезжиренных подложках из ситалла марки СТ-50-1 и фотостекла химическим осаждением из реакционной смеси, в состав которой входили ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, водный раствор аммиака NH_4OH , тиомочевина $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ и варьируемое количество йодида аммония NH_4I от 0.05 до 0.40 моль/л, по методике, подробно описанной в [30]. Химическое осаждение проводили в течение 90 мин в термостате марки ТС-ТБ-10 при 353 К с точностью поддержания температуры синтеза $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Толщину полученных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4М с погрешностью 10%.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Scanning Electron Microscope Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDS) Oxford Xplore EDS – AZtecOne. Точность определения элементного состава пленок составляла около 10%. Размер частиц определяли с помощью программного продукта Measurget с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Origin.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов 2θ от 20° до 80° с шагом 0.01° и временем сканирования 10 с в точке на дифрактометре Bruker-8 в CuK_α -излучении. Уточнение структурных параметров пленок проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвельда [31, 32] с использованием программы Fullprof [33]. Для разделения вкладов размера зерен и деформации в изучаемых пленках в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона–Холла [34]

$$\beta \cos \theta = 0.9\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

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

Относительные спектральные характеристики фоточувствительности снимали с использованием двойного монохроматора SPM-2 на частоте модуляции излучения 400 Гц. Одночастотный измерительный канал представлял собой повторение части измерительного канала с источником смещения установки УФИ-1 [35]. В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа накаливания КГМ-12-100, режим работы которой был стабилизирован по току с точностью $\pm 0.2\%$. Запись спектров осуществлялась в автоматическом режиме в диапазоне длин волн 0.4–3.0 мкм с шагом 0.05 мкм.

Низкотемпературные исследования пленок проводили в вакууме с остаточным давлением 0.1 Па в интервале 213–333 К с использованием термоэлектрического охладителя, работающего на эффекте Пельтье.

Фоточувствительные свойства пленок изучались с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов ($5 \times 5 \text{ мм}^2$) с электрохимически нанесенными никелевыми омическими контактами. Измерение вольт-ваттной чувствительности синтезированных пленок 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 $1 \times 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$, частоте модуляции излучения 800 Гц и напряжении смещения 50 В. Фотоотклик регистрировали в виде падения напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении.

Тип проводимости осажденных пленок определяли по знаку термо-ЭДС при создании градиента температур в области зондовых контактов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и элементный состав. Объектом исследования служили пленки сульфида свинца, полученные химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной ванны при варьировании концентрации йодида аммония от 0 до 0.4 моль/л. С повышением концентрации легирующей добавки наблюдалось уменьшение толщины образующегося слоя PbS с ~500 до 130 нм, наглядно демонстрирующее ингибирующее действие NH_4I . Это обусловлено уменьшением концентрации свободных ионов Pb^{2+} в связи с образованием в водном растворе комплексных и малорастворимых соединений свинца (PbI^+ , PbI_2 , PbI_3^- , PbI_4^{2-} , PbOH^+ ,

$\text{Pb}(\text{OH})_2$) [36]. Одновременно существует вероятность уменьшения концентрации сульфид-ионов S^{2-} , вызванная замедлением скорости гидролитического разложения тиомочевина при понижении pH реакционной смеси из-за введения NH_4I .

По результатам электронно-микроскопических исследований выяснилось значительное влияние вводимой йодсодержащей добавки на морфологию и гранулометрический состав осаждаемых пленок. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения слоев PbS, осажденных в течение 90 мин из реакционной ванны в отсутствие добавки NH_4I (а) и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.2 (д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения частиц по размерам. Хорошо видно, что полученные слои имеют различную микроструктуру, а характер распределения в них зерен по размерам является мономодальным. Пленка индивидуального сульфида свинца (рис. 1а) характеризуется плотноупакованной структурой и состоит из хорошо ограниченных кристаллитов со средним размером 400–800 нм (~60%), имеющих преимущественную ориентацию (111). Присутствие 0.05 моль/л NH_4I в реакторе не изменяет форму зерен, но приводит к уменьшению их размеров до 200–500 нм (~74% от общего числа) и появлению ~3% частиц нанодиапозона (рис. 1б). 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. 1в). Дальнейшее увеличение концентрации йодида аммония до 0.15 (г), 0.20 (д) и 0.25 моль/л (е) способствует формированию более однородных тонкопленочных слоев, состоящих на 80, 70 и 55% из зерен средних размеров 150–300 нм и до 10, 11 и 13% наночастиц соответственно.

Таким образом, в результате введения в реакционную смесь NH_4I происходит изменение формы зерен и уменьшение их размеров с увеличением доли наночастиц и формированием довольно однородной микроструктуры слоя.

Проведенный энергодисперсионный элементный анализ показал, что в тонкопленочных слоях, легированных йодом PbS(I), содержится 48.5–51.7 ат. % свинца и 47.4–47.9 ат. % серы, т.е. присутствует незначительный избыток металла по сравнению с халькогеном, аналогично нелегированной пленке PbS, включающей 52.5 ат. % свинца и 47.5 ат. % серы (табл. 1). При повышении концентрации йодида аммония в растворе с 0.05 до 0.25 моль/л в пленках сульфида свинца наблюдается девятикратное увеличение содержания йода — от 0.4 до 3.7 ат. %. При этом обращает на себя внимание изменение электронного типа проводимости на дырочный начиная с 0.01 моль/л NH_4I в растворе.

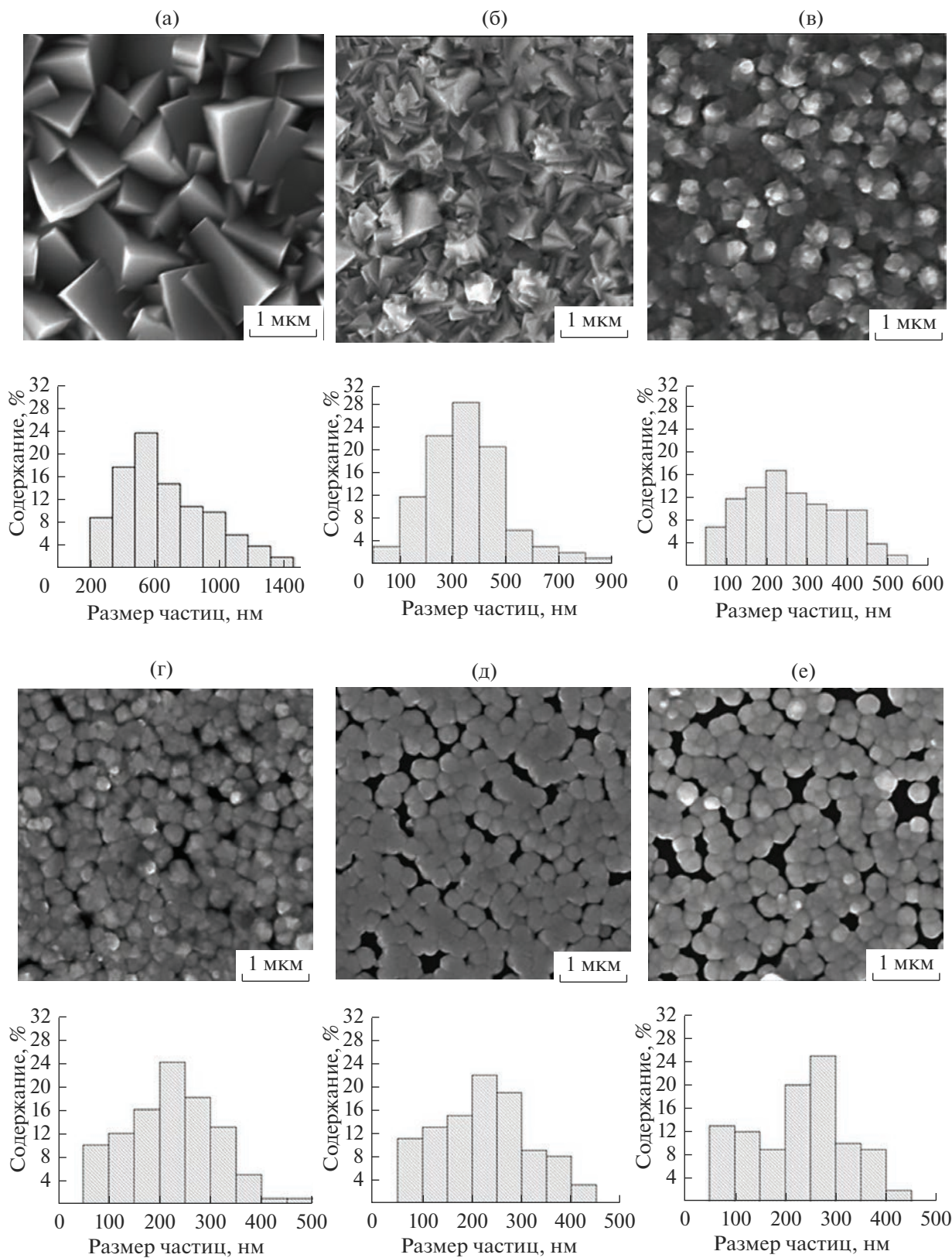


Рис. 1. Электронные микрофотографии пленок PbS в отсутствие добавки NH_4I (а) и при ее содержании в растворе 0.05 (б), 0.10 (в), 0.15 (г), 0.2 (д), 0.25 моль/л (е), а также гистограммы распределения в них частиц по размерам.

Таблица 1. Результаты элементного анализа и определения типа проводимости пленок PbS(I), осажденных при 353 К из аммиачно-цитратной реакционной смеси в течение 90 мин, в зависимости от концентрации NH₄I

Пленка	Содержание элемента, ат. %			Тип проводимости
	Pb ± 0.5	S ± 0.5	I ± 0.3	
PbS	52.5	47.5	—	<i>n</i>
PbS (0.05 М NH ₄ I)	51.7	48.0	0.4 ± 0.1	<i>n</i>
PbS (0.10 М NH ₄ I)	51.1	47.7	1.2 ± 0.2	<i>p</i>
PbS (0.15 М NH ₄ I)	49.9	47.4	2.7 ± 0.3	<i>p</i>
PbS (0.20 М NH ₄ I)	49.1	47.9	3.0 ± 0.3	<i>p</i>
PbS (0.25 М NH ₄ I)	48.9	47.7	3.4 ± 0.3	<i>p</i>
PbS (0.30 М NH ₄ I)	48.5	47.8	3.7 ± 0.4	<i>n/p</i>

Таблица 2. Параметр решетки a_{B1} , толщина пленок h , количество зерен с преимущественной ориентацией (200)_{B1}, параллельной плоскости подложки ($T_{(200)}$), среднее количество микродеформаций $\langle \Delta d/d \rangle$ и размер ОКР D в пленках PbS(I), осажденных на подложки из фотостекла

[NH ₄ I], моль/л	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
h , нм	430	330	210	170	160	120
a_{B1} , нм	0.59315(1)	0.59370(1)	0.59410(1)	0.59428(2)	0.59432(2)	0.59442(3)
$T_{(200)}$, %	13.7	22.8	18.0	15.9	13.3	15.8
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	13.6	15.7	17.3	18.9	21.2	20.2
D , нм	249	145	114	90	97	65

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что по мере повышения концентрации допанта в реакционной смеси происходит увеличение содержания йода при снижении содержания свинца и незначительном колебании концентрации серы в пленках.

Кристаллическая структура. Важнейшими параметрами пленок PbS, определяющими их фоточувствительные свойства при варьировании концентрации йодида аммония в реакционной смеси, наряду с морфологическими особенностями являются их структурные характеристики, т.е. тип кристаллической решетки, размеры зерен, дефектность структуры и внутренние микронапряжения. На рентгенограммах пленок сульфида свинца, легированных йодом PbS(I), приведенных на рис. 2а, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для кубической гранецентрированной решетки типа NaCl ($B1$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Обращает на себя внимание значительное уменьшение интенсивности рефлексов с повышением концентрации NH₄I в реакционной смеси, обусловленное снижением толщины осаждаемых пленок примерно в 4 раза.

Для оценки изменений на рентгенограммах был выполнен полнопрофильный анализ Ритвельда с использованием пакета программ FullProf, что су-

щественно повысило точность и надежность результатов.

На рис. 2б приведен сравнительный анализ экспериментальной рентгенограммы для пленки PbS(I), осажденной на стекле из реакционной смеси, содержащей 0.05 моль/л NH₄I, и ее теоретического профиля, рассчитанного по известной модели кристаллической решетки $B1$ путем варьирования ряда структурных характеристик. Видна хорошая сходимость экспериментальных данных с расчетом, выполненным с учетом всех индивидуальных особенностей структурного состояния пленки PbS(I). Подобный анализ был выполнен для всех рентгенограмм обсуждаемых пленок PbS(I). Его результаты в зависимости от концентрации NH₄I в реакционной смеси приведены в табл. 2.

Смещение рефлекса (311)_{B1} в область меньших углов 2θ (вставка на рис. 2б) сопровождается увеличением параметра кристаллической решетки a_{B1} обсуждаемых пленок PbS(I) от 0.59315(1) до 0.59442(3) нм с повышением концентрации йодида аммония в реакционной ванне. Одной из наиболее вероятных причин этого может быть замещение сульфид-ионов S²⁻ радиусом 0.184 нм большими по размеру ионами I⁻ (0.220 нм) и образованием PbI₂ в кристаллической решетке PbS. Однако рефлексы примесной фазы на рентгенограммах не обнаружены в связи с содержанием

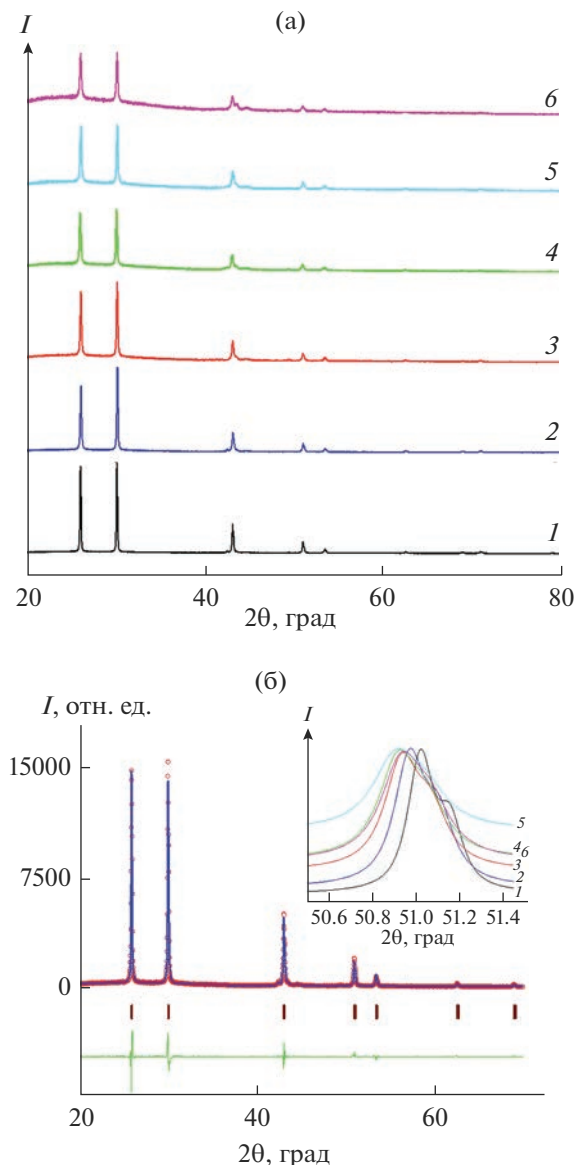


Рис. 2. Экспериментальные рентгенограммы пленок PbS(I), осажденных в присутствии 0.05 (1), 0.10 (2), 0.15 (3), 0.20 (4), 0.25 (5), 0.30 моль/л NH_4I (6) (а); экспериментальные (кружки) и расчетные (оггибающие линии) рентгенограммы пленок PbS, осажденных в присутствии 0.15 моль/л NH_4I (нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом, штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1); на вставке показано смещение отражения от грани $(311)_{B1}$ в область меньших углов 2θ (б).

этой фазы ниже погрешности измерений ($\sim 2\%$), что не позволило оценить количество PbI_2 в структуре сульфида свинца.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах всех пленок, были уширены за счет как уменьшения ОКР, так и наличия микродеформаций в объеме зерен. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение от-

ражений для оценки среднего размера зерен и микродеформаций выполнено с использованием традиционного подхода на примере рентгенограммы пленки PbS(I) , полученной из реакционной ванны с содержанием 0.15 моль/л NH_4I (рис. 3). На вставке показана зависимость физического уширения от угла в виде $\beta(2\theta) \cos\theta$ от $\sin\theta$. Наклон этих зависимостей 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, замещаая серу или внедряясь в кристаллическую решетку PbS, являются дефектами, что способствует возникновению и росту микронапряжений от 13.6×10^{-4} до $(20.2\text{--}21.2) \times 10^{-4}$. Одновременно наблюдается монотонное уменьшение ОКР (D) от 249 до 65 нм.

Согласно проведенному анализу, в пленках происходит процесс разбиения объема зерен на ОКР или микродомены с изотропной формой. Их размер, как правило, меньше диаметра зерен, определяемого растровой электронной микроскопией (рис. 1), хотя зависимость от концентрации NH_4I в растворе сохраняется. Отметим, что растровой электронной микроскопией определяется латеральный размер зерен, т.е. в плоскости пленки, а рентгеновской дифракцией — размер на основе объемной формы зерен. Исходя из этого размер ОКР ограничен толщиной пленки, тогда как латеральный размер зерна не ограничен, поэтому форму зерен можно представить в виде сплюснутого вдоль вертикальной оси эллипсоида или шара.

Еще одним параметром, влияющим на интенсивность дифракционных отражений, является частичная ориентация зерен плоскостью $(200)_{B1}$ относительно подложки (текстурированность). Как видно из табл. 2, коэффициент текстурированности $T_{(200)}$ увеличивается от 13.7 до 22.8% и затем монотонно понижается до $\sim 13\text{--}15\%$.

Таким образом, проведенные исследования показывают существенное изменение морфологии, состава и кристаллической структуры пленок PbS, синтезированных в присутствии различных концентраций йодида аммония.

Фотоэлектрические свойства. Основными параметрами фотодетекторов, определяющими их практическое использование, являются диапазон спектральной чувствительности, вольт-ваттная чувствительность, темновое сопротивление и постоянная времени. В работе была проведена оценка этих характеристик для пленок PbS, осажденных при варьировании концентрации NH_4I в реакционном растворе от 0 до 0.4 моль/л, с использованием изготовленных на их основе чувствительных элементов размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$.

На рис. 4 приведены относительные спектральные характеристики фоточувствительности

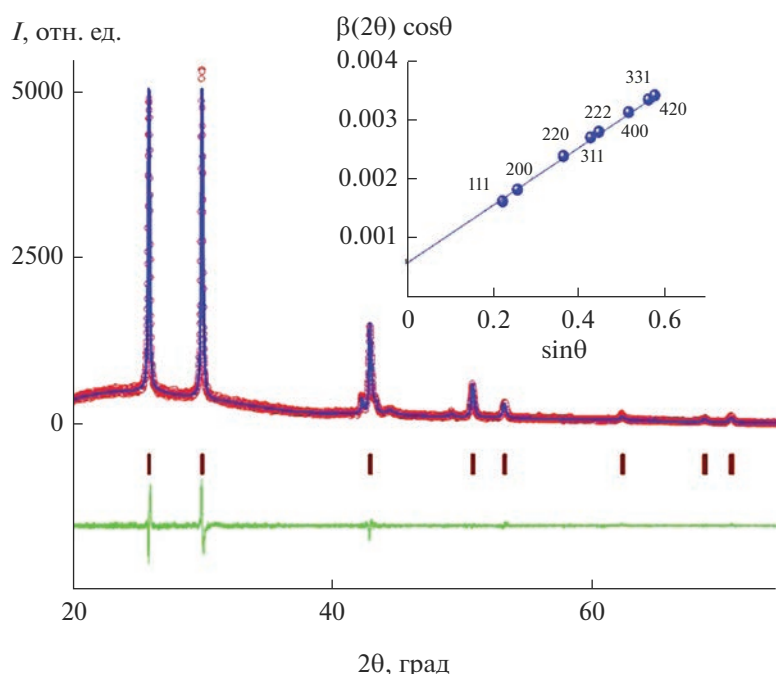


Рис. 3. Экспериментальные (кружки) и расчетные (огнивающие линии) рентгенограммы пленки PbS, осажденной из реакционной смеси с концентрацией NH_4I 0.15 моль/л (нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом, штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1); на вставке показана зависимость $\beta(2\theta) \cos\theta$ от $\sin\theta$.

пленок, полученных при содержании в растворе 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I . По сравнению с нелегированным сульфидом свинца 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 NH_4I . Выявленные изменения спектральной характеристики являются следствием влияния вошедших в состав пленок широкозонных примесных фаз PbI_2 и PbOHl , косвенным подтверждением присутствия которых является установленное содержание в пленках 2.7 и 3.4 ат. % йода, а также относительно слабая растворимость указанных соединений в водных средах.

Приведенные температурные зависимости проводимости для пленок PbS(I) , осажденных при концентрациях 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I в реакционной смеси, в интервале 183–303 К, линейны соответственно до температур 217 и 208 К. Выявленные при этих температурах изломы характеризуют энергию активации образовавшихся примесных уровней. С учетом угловых коэффициентов линейных участков собственной и примесной проводимости по формуле $\Delta E_g = 2k \tan\phi$ были рассчитаны термическая ширина запрещенной зоны ΔE_g и энергия активации примесных уровней. Здесь k — постоянная Больцмана (8.62×10^{-5} эВ/К), а ϕ — угол наклона прямого участка изменения электропроводности пленки.

Найденные величины ΔE_g соответственно составили 0.46 и 0.51 эВ, а рассчитанная величина энергии активации примесных уровней акцепторного характера в случае добавки в реакционную смесь 0.15 NH_4I моль/л составила ~ 0.135 эВ. При увеличении концентрации иодида аммония до 0.25 моль/л величина энергии активации примеси составила ~ 0.153 эВ. Отличие найденных на-

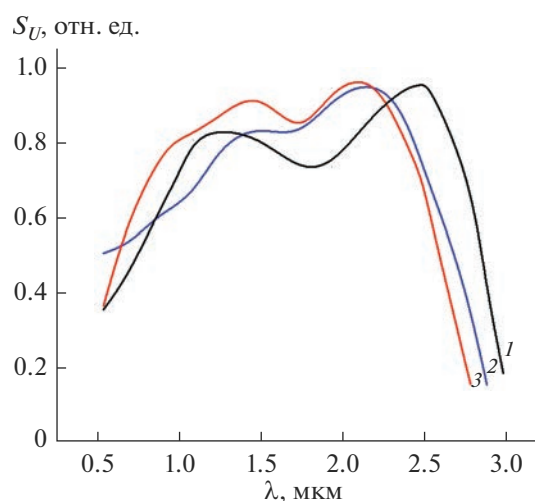


Рис. 4. Спектральные характеристики фоточувствительности пленок PbS, осажденных при введении в реакционную смесь 0.00 (1), 0.15 (2), 0.25 моль/л NH_4I (3).

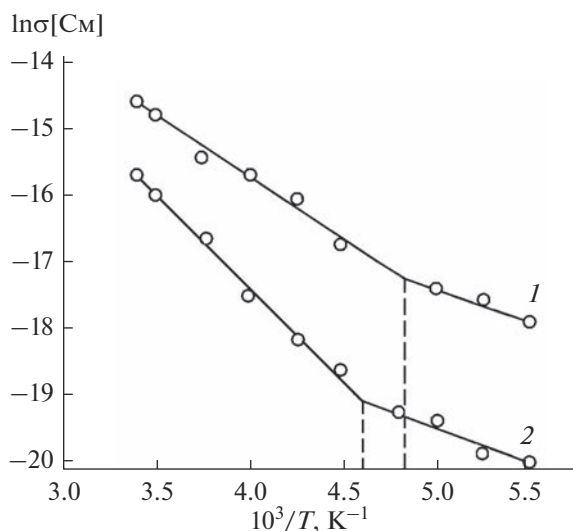


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости пленок PbS(I), осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.15 (1), 0.25 моль/л NH_4I (2) (пленки осаждались при 353 К в течение 90 мин).

ми значений ширины запрещенной зоны ΔE_g от справочных (0.41–0.42 эВ [37, 38]) связано, как уже упоминалось выше, с присутствием в пленках образовавшихся в процессе синтеза примесных йодид- и, возможно, кислородсодержащих фаз, имеющих широкозонную природу. Так, для PbI_2 ширина запрещенной зоны $E_{g(290\text{ К})}$ составляет 2.4 эВ [39], для PbO , являющегося полупроводником с шириной не прямой запрещенной зоны E , для тетрагональной модификации – 1.9–2.0 эВ, а для орторомбической модификации – 2.4–2.7 эВ [40, 41]. Присутствие кислорода в поверхностном слое было установлено нами ранее [42] оптической спектроскопией при послойном травлении химически осажденных пленок CdS-PbS , а наличие PbI_2 доказано рентгенографическими исследованиями в пленке-аналоге PbSe , где его содержание достигало 11–12 ат. % [43]. В нашем случае йодид свинца рентгеновским анализом не обнаружен в связи с его малым количеством.

На рис. 6 приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности, темнового сопротивления и постоянной времени полученных пленок от содержания NH_4I в реакционной смеси. Видно, что для вольт-ваттной чувствительности отмечается выраженный максимум, составляющий около 1100 В/Вт, соответствующий концентрации йодида аммония, равной 0.25 моль/л. Как известно, увеличение времени жизни основных носителей и повышение фоточувствительности непосредственно связано с неупорядоченностью и искажением кристаллической структуры PbS за счет возникающих в кристаллической решетке микронапряжений при замещении серы йодом,

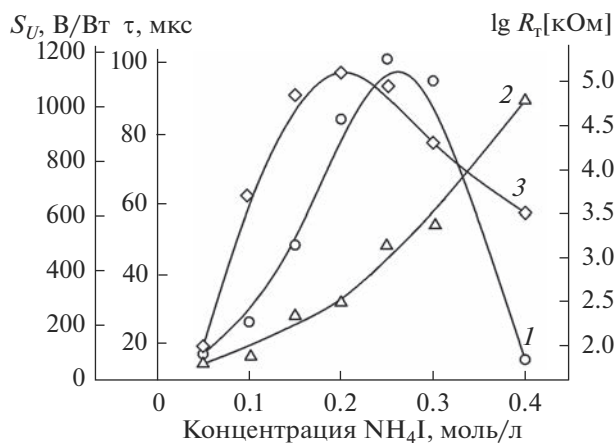


Рис. 6. Зависимости вольт-ваттной чувствительности S_U (1), темнового сопротивления R_t (2) и постоянной времени τ (3) пленок PbS(I) от концентрации NH_4I в реакционной смеси.

что и наблюдается в нашем случае. В частности, при содержании 0.25 моль/л NH_4I в реакционной ванне в пленке были обнаружены максимальные микронапряжения (21.2×10^{-4}).

В известной нам литературе информация о значительном сенсibiliзирующем действии введенной в раствор добавки йодидной соли на химически осажденные пленки сульфида свинца не найдена. Обращают на себя внимание также относительно низкие значения постоянной времени полученных пленок (≤ 100 мкс), учитывая то, что для коммерческих образцов ИК-детекторов на основе PbS этот параметр в несколько раз выше и обычно составляет от 200 до 400 мкс [44].

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что выявленные особенности фотоэлектрических свойств пленок сульфида свинца, допированных йодсодержащей добавкой, связаны с изменениями концентрации и времени жизни 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 с n на p . Попробуем дать этому объяснение.

Из литературы известно явление самокомпенсации носителей, выявленное у халькогенидов свинца при их легировании галогенами [43–47]. Количественная интерпретация этого явления в настоящее время отсутствует. Вероятно, при легировании действии галогенидов может проявляться отличающийся от описанных в литературе механизм фотосенсибилизации. До настоящего времени применительно к химически осажденным пленкам PbS этот механизм не рассматривался, не оценивалась также и его связь с фотоэлек-

трическими характеристиками. Однако полученные нами результаты по сенсibiliзирующему действию йодид-ионов находят наиболее убедительное объяснение именно с этих позиций. Авторы работы [45], например, при введении в кристалл PbTe электроактивной примеси явление самокомпенсации объясняют значительным ростом концентрации собственных дефектов (например, вакансий свинца), компенсирующих донорное действие вакансий примеси. В работах [46, 47] продемонстрирована глубокая компенсация PbSe на примере его легирования хлором.

В нашем случае самокомпенсационный механизм в пленках PbS при допировании их йодом реализуется, по-видимому, за счет образования точечных дефектов в виде примеси внедрения в межузельном пространстве и создания комплексов вакансия–примесь. Йодид-ионы до достижения ими определенной концентрации в слое, учитывая для нелегированных образцов PbS *n*-тип проводимости, будут занимать положения атомов замещения, ликвидируя имеющиеся вакансии сульфидной серы. Увеличение их концентрации будет сопровождаться в т. ч. внедрением в межузельное пространство и приводить к образованию в кристаллической фазе комплексов йодид-ионов со свинцом $Pb-I_2$, фактически создающих вакансии свинца. Их образование объясняется наличием в указанных комплексах двух анионов на один катион металла в отличие от ионного соотношения катионов и анионов в основной матрице. В результате допированные йодид-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 фототока синтезированных пленок [48].

Таким образом, благодаря введению йодида аммония в реакционную смесь при химическом осаждении PbS без дополнительных операций сенсibilизации возможно получение пленок сульфида свинца с относительно высокими фотоэлектрическими характеристиками и их регулирование в определенных пределах, что обеспечивает создание высокоэффективных детекторов ИК-излучения для решения конкретных практических задач. Кроме того, химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные йодом, могут быть использованы в качестве защитного слоя для перовскитных структур, разрабатываемых для преобразователей солнечного излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическим осаждением из цитратно-аммиачной реакционной ванны на ситалле и фотостекле в присутствии 0.0–0.4 моль/л йодида аммония синтезированы пленки PbS(I) толщиной

до ~500 нм. Показано, что введение в реакционную смесь NH_4I приводит к изменению формы зерен с увеличением содержания наночастиц до 13%. EDX-анализом установлено содержание 48.5–51.7 ат. % свинца, 47.4–47.9 ат. % серы и до 3.7 ат. % иода в слоях. PbS(I) обладают кубической решеткой B1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

С повышением концентрации NH_4I в растворе наблюдаются снижение интенсивности рефлексов и увеличение параметра решетки с 0.59315(1) до 0.59442(3) нм при уменьшении ОКР с 249 до 65 нм. С увеличением добавки NH_4I в растворе происходит уменьшение относительной интенсивности пиков излучения со снижением доли кристаллической фазы.

Осажденные пленки PbS(I) не требуют дополнительных операций фотосенсibilизации и отличаются относительно высокой (до 1100 В/Вт) вольт-ваттной чувствительностью к ИК-излучению при аномально низких значениях постоянной времени ($\tau \leq 100$ мкс).

Низкотемпературными исследованиями электропроводности пленок установлены значения термической ширины запрещенной зоны 0.46 и 0.51 эВ в присутствии 0.15 и 0.25 моль/л NH_4I при энергии активации примесных акцепторных уровней соответственно 0.135 и 0.153 эВ. Увеличение добавки йодида аммония в реакционную смесь приводит к сдвигу максимума и “правой” границы фототока 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khanzode P.M., Halge D.I., Narwade V.N., Dadge J.W., Bogle K.A. Highly Photoresponsive Visible Light Photodetector Using Nano PbS Thin Film on Paper // *Optik*. 2021. V. 226. P. 165933. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165933>
2. Pentia E., Draghici V., Sarau G. Structural, Electrical, and Photoelectrical Properties of $Cd_xPb_{1-x}S$ Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. G729. <https://doi.org/10.1149/1.1800673>
3. Ounissi A., Ouddai N., Achour S. Optical Characterisation of Chemically Deposited $Pb_{(1-x)}Cd_xS$ Films and a $Pb_{1-x}Cd_xS(n)/Si(p)$ Heterojunction // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2007. V. 37. P. 241–245. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>
4. Rakovics V. Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline CdS and CdPbS Layers and Investigation of Their Photoconductivity // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 900. P. 87. <https://doi.org/10.1557/PROC-0900-O03-30>
5. Nichols P.L., Liu Z., Yin L., Turkdogan S., Fan F., Ning C.Z. $Cd_xPb_{1-x}S$ Alloy Nanowires and Hetero-

- structures with Simultaneous Emission in Mid-Infrared and Visible Wavelengths // *Nano Lett.* 2015. V. 15. P. 909–916.
<https://doi.org/10.1021/nl503640x>
6. *Hernandez-Borja J., Vorobiev Y.V., Ramirez-Bon R.* Thin Film Solar Cells of CdS/PbS Chemically Deposited by an Ammonia-Free Process // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. V. 95. P. 1882–1888.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.02.012>
 7. *Jähnig F., Bozyigit D., Yarema O., Wood V.* Research Update: Comparison of Salt and Molecular-Based Iodine Treatments of PbS Nanocrystal Solids for Solar Cells // *APL Mater.* 2015. V. 3. P. 020701.
<https://doi.org/10.1063/1.4907158>
 8. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.* Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // *Аналит. химия.* 2001. Т. 56. С. 846.
 9. *Зарубин И.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Зарубина Н.В., Кузнецов М.В.* Химический сенсор на основе гидрохимически осажденной пленки PbS для определения свинца в водных растворах // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. С. 266–272.
<https://doi.org/10.7868/S0044450217030197>
 10. *Sukhovatkin V., Musikhin S., Gorelikov I., Cauchi S., Bakueva L., Kumacheva E., Sargent E.H.* Room-Temperature Amplified Spontaneous Emission at 1300 nm in Solution-Processed PbS Quantum-Dot Films // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. P. 171–173.
<https://doi.org/10.1364/OL.30.000171>
 11. *Zheng X., Lei H., Yang G., Ke W., Chen Z., Chen C., Ma J., Guo Q., Yao F., Zhang Q., Xu H., Fang G.* Enhancing Efficiency and Stability of Perovskite Solar Cells via a High Mobility p-Type PbS Buffer Layer // *Nano Energy.* 2017. V. 38. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.040>
 12. *Xie L., Zhang T., Zhao Y.* Stabilizing the MAPbI₃ Perovskite via the in-situ Formed Lead Sulfide Layer for Efficient and Robust Solar Cells // *J. Energy Chem.* 2020. V. 47. P. 62–65.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.11.023>
 13. *Sim K., Jun T., Bang J., Kamioka H., Kim J., Hiramatsu H., Hosono H.* Performance Boosting Strategy for Perovskite Light-Emitting Diodes // *Appl. Phys. Rev.* 2019. V. 6. P. 031402.
<https://doi.org/10.1063/1.5098871>
 14. *Xu Z., Liu Z., Huang Y., Zheng G., Chen Q., Zhou H.* To Probe the Performance of Perovskite Memory Devices: Defects Property and Hysteresis // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 5810–5817.
<https://doi.org/10.1039/C7TC00266A>
 15. *Dong Y., Zou Y., Song J., Song X., Zeng H.* Recent Progress of Metal Halide Perovskite Photodetectors // *J. Mater. Chem. C.* 2017. V. 5. P. 11369–11394.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03612D>
 16. *Chen J., Zhou S., Jin S., Li H., Zhai T.* Crystal Organometal Halide Perovskites with Promising Optoelectronic Applications // *J. Mater. Chem. C.* 2016. V. 4. P. 11–27.
<https://doi.org/10.1039/C5TC03417E>
 17. *Blount G.H., Schreiber P.J., Smith D.K., Yamada R.T.* Variation of the Properties of Chemically Deposited Lead Sulfide Film with the Use of an Oxidant // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 978.
<https://doi.org/10.1063/1.1662381>
 18. *Espevik S., Wu C., Bube R.H.* Mechanism of Photoconductivity in Chemically Deposited Lead Sulfide Layers // *J. Appl. Phys.* 1971. V. 42. P. 3513.
<https://doi.org/10.1063/1.1660763>
 19. *Schwarzenbach V.G., Flaschka H.* Die Komplexeometrische Titration. Berlin: F. Enke, 1965. P. 339.
 20. *Douketis C., Wang Z., Haslett T.L., Moskovits M.* Fractal Character of Cold-Deposited Silver Films Determined by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. P. 11022.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11022>
 21. *Kul M.* Characterization of PbS Film Produced by Chemical Bath Deposition at Room Temperature // *Eskişehir Technical University // J. Sci. Technol. B.* 2019. V. 7. P. 46–58.
<https://doi.org/10.20290/aubtdb.465445>
 22. *Ashkhotov O.G., Ashkhotova I.B.* Kinetics of Electron-Stimulated Oxygen Adsorption on the Lead Surface // *Phys. Solid State.* 2012. V. 54. P. 1687–1687.
<https://doi.org/10.1134/S1063783412080045>
 23. *Hangyo M., Nakashima S., Hamada Y., Nishio T., Ohno Y.* Raman Scattering From the Misfit-Layer Compounds SnNbS₃, PbNbS₃, and PbTiS₃ // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 11291.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11291>
 24. *Perez R.G., Tellez G.H., Rosas U.P., Torres A.M., Tecoralco J.H., Lima L.C., Moreno O.P.* Growth of PbS Nanocrystals Thin Films by Chemical Bath // *J. Mater. Sci. Eng. A.* 2013. V. 3. P. 1.
 25. *Sherwin R., Clark R.J.H., Lauck R., Cardona M.* Effect of Isotope Substitution and Doping on the Raman Spectrum of Galena (PbS) // *Solid State Commun.* 2005. V. 134. P. 565–570.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.02.026>
 26. *Torriani I.S., Tomyiama M., Bilac S., Rego G.B., Cisneros J.I., Arděkko Z.P.* The Influence of H₂O₂ on the Crystalline Orientation of Chemically Deposited PbS Thin Films // *Thin Solid Films.* 1981. P. 77. P. 347–350.
[https://doi.org/10.1016/0040-6090\(81\)90328-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(81)90328-X)
 27. *Naşcu C., Vomir V., Pop I., Ionescu V., Grecu R.* The Study of Lead Sulphide Films. VI. Influence of Oxidants on the Chemically Deposited PbS Thin Films // *Mater. Sci. Eng. B.* 1996. V. 41. P. 235–240.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)01611-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)01611-X)
 28. *Gudaev O.A., Malinovsky V.K., Paul E.E., Treshikhin V.A.* The Percolation Conductivity and Characteristic Scale of Potential Inhomogeneity in Polycrystalline Films // *Solid State Commun.* 1989. V. 72. P. 791–794.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(89\)90910-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90910-1)
 29. *Larramendi E.M., Calzadilla O., Gonzalez-Arias A., Hernandez E., Ruiz-Garcia J.* Effect of Surface Structure on Photosensitivity in Chemically Deposited PbS Thin Films // *Thin Solid Films.* 2001. V. 389. P. 301–306.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00815-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00815-X)
 30. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 218.
 31. *Rietveld H.M.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // *J. Appl.*

- Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65e71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
32. *Bush D.L., Post J.E.* A Survey of Using Programs for the Rietveld Profile Refinement // *Rev. Mineral.* 1990. V. 20. P. 369.
<https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.4.12>
33. *Rodriges-Carvajal J.* The Complete Program and Documentation can be Obtained // *Phys. B.* 1993. V. 192. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
34. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram // *Acta. Metall.* 1953. V. 1. P. 22–31.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
35. *Мухамедьяров Р.Д., Стук В.И., Блинов О.Ю.* Установка для измерения пороговых параметров фотоприемников // *ПТЭ.* 1976. Т. 19. С. 234.
36. *Martell A.E., Hancock R.D.* Metall Complexes in Aqueous Solutions. N.Y.; London: Plenum Press, 1996. P. 253.
37. *Scanlon W.W.* Recent Advances in the Optical and Electronic Properties of PbS, PbSe, PbTe and Their Alloys // *J. Phys. Chem. Solid.* 1959. V. 8. P. 423–428.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90379-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90379-8)
38. *Zemmel J.N., Jensen J.D., Schoolar R.B.* Electrical and Optical Properties of Epitaxial Films of PbS, PbSe, PbTe, and SnTe // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. P. 330.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A330>
39. *Амачев Д.В., Михалевич В.Г., Тамеев А.Р., Саитов Ш.Р., Казанский А.Г.* Формирование двухфазной структуры в металлоорганическом перовските $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // *ФТП.* 2020. Т. 54. С. 543–546.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.06.49382.935>
40. *Radhakrishnam S., Kamalasanacn M.N., Mehendru P.C.* Sensitization of Photoconductivity in Tetragonal Lead Monoxide // *J. Mater. Sci.* 1983. V. 18. P. 1912–1916.
<https://doi.org/10.1007/BF00554982>
41. *Keezer R.C., Bowman D.L., Becker J.H.* Electrical and Optical Properties of Lead Oxide Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. P. 2062.
<https://doi.org/10.1063/1.1656489>
42. *Maskaeva L.N., Vaganova I.V., Markov V.F., Voronin V.I., Belov V.S., Lipina O.A., Mostovshchikova E.V., Miroshnikova I.N.* A Nonlinear Evolution of the Structure, Morphology, and Optical Properties of PbS–CdS Films with Cadmium Nitrate in the Reaction Mixture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 10600–10614.
<https://doi.org/10.1039/D1CP00775K>
43. *Maskaeva L.N., Yurk V.M., Markov V.F., Kuznetsov M.V., Voronin V.I., Muhamediarov R.D., Zyrianov G.V.* Composition, Structure and Functional Properties of Nanostructured PbSe Films Deposited Using Different Antioxidants // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2020. V. 108. P. 104867.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104867>
44. *Butkevich V.G., Bochkov V.D., Globus E.R.* Photodetectors and Photodetectors Based on Polycrystalline and Epitaxial Chalcogenides of Lead Layers. // *Appl. Phys.* 2001. V. 6. P. 66–112.
45. *Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Дереза А.Ю.* Особенности самокомпенсации донорного действия галогенов в теллуриде свинца // *ФТП.* 1985. Т. 19. С. 1857–1860.
46. *Житинская М.К., Немов С.А., Прошин В.И.* Глубокая самокомпенсация в системе $\text{PbSe}(\text{Cl}, \text{Se}_{\text{изб}})$ // *ФТП.* 1990. Т. 24. С. 1116–1118.
47. *Немов С.А., Житинская М.К., Прошин В.И.* Особенности механизма самокомпенсации легирующего действия примеси хлора в PbSe // *ФТП.* 1991. Т. 25. С. 114–117.
48. *Неустроев Л.Н., Осипов В.В.* О природе аномальных свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS // *ФТП.* 1987. Т. 21. С. 2159–2163.