

13,03

Влияние комплексной антиоксидантной добавки „сульфит натрия—аскорбиновая кислота“ на состав, структуру и полупроводниковые свойства пленки PbSe

© Л.Н. Маскаева^{1,2}, В.М. Юрк¹, В.Ф. Марков^{1,2}, В.И. Воронин³

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: mln@ural.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 27 апреля 2020 г.

Принята к публикации 5 мая 2020 г.

Приведены сравнительные экспериментальные данные по составу, кристаллической структуре, полупроводниковым и фотоэлектрическим свойствам пленок PbSe, осажденных в присутствии сульфита натрия Na_2SO_3 и комплексной антиоксидантной добавки „сульфит натрия—аскорбиновая кислота“ с привлечением методов динамического рассеяния света, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. Установлены существенные изменения морфологии, элементного и фазового состава, периода кристаллической решетки пленок PbSe, синтезированных в присутствии антиоксидантов Na_2SO_3 и $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ до и после их термоактивации при 653 К. Показано что введение комплексной добавки по сравнению с Na_2SO_3 повышает однородность, формирующих слой частиц, уменьшает в ней микронапряжения, снижает с 0.349 до 0.308 eV величину термической запрещенной зоны и на 28–30% увеличивает вольт-ваттная чувствительность пленок.

Ключевые слова: селенид свинца, тонкие пленки, гидрохимическое осаждение, аскорбиновая кислота, кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49930.101

1. Введение

Селенид свинца PbSe благодаря своим электрофизическим и фотоэлектрическим свойствам — один из наиболее востребованных материалов современной оптоэлектроники, тепловизионной техники, а также имеет широкие перспективы использования при создании квантовых точек, полупроводниковых лазеров, приборов аналитического контроля, теплоэлектрогенераторов и преобразователей солнечного излучения [1–8].

Расширение областей использования тонкопленочного селенида свинца в различных устройствах вызывает необходимость развития и оптимизации эффективных технологических приемов его синтеза. В настоящее время для его получения в тонкопленочном состоянии чаще всего используют термическое испарение в вакууме [9], молекулярно-лучевую эпитаксию [10], магнетронное распыление [11], а также гидрохимическое осаждение [12–15]. Последний из приведенных методов имеет ряд преимуществ, позволяя получать пленки PbSe с переменными функциональными свойствами по аппаратурно простой низкотемпературной технологии.

При осаждении пленок PbSe из водных растворов в качестве источника селенид-ионов, как правило, ис-

пользуют селеномочевину $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ [16,17], практика применения которой обеспечивает получение пленок селенида свинца с более высокими пороговыми характеристиками по сравнению с другими известными халькогенизаторами [18,19]. Одной из отличительных особенностей селеномочевины, затрудняющей ее применение, является высокая склонность к окислению кислородом в водных растворах. Как отмечено в [17], при окислении в растворе образуются частицы коллоидного селена, которые оказывают влияние на кинетику процесса осаждения и способны неконтролируемо входить в состав синтезируемых пленок PbSe, негативно влияя на их функциональные свойства. Существует несколько способов повышения устойчивости водных растворов селеномочевины: проведение процесса осаждения пленок в инертной атмосфере аргона или азота [20,21], либо в среде неполярных органических растворителей [22,23]. Однако изменение состава реакционной среды требует серьезного пересмотра условий и организации процесса осаждения пленок, механизма протекающих при этом процессов.

Перспективным путем решения указанной проблемы является добавление в раствор селеномочевины антиоксидантов — веществ с высоким восстановительным

потенциалом. Ранее для этой цели широко использовался сульфит натрия Na_2SO_3 при введении в реакционную смесь в количестве $\sim 0.01 \text{ mol/l}$ [13,24]. Однако элементный анализ получаемых пленок показал, что в их составе обнаруживается сера в виде серосодержащих соединений сульфита и сульфата натрия. Присутствие этих примесей отражается на воспроизводимости функциональных свойств пленок PbSe , а также влияет на их спектральную характеристику фоточувствительности. Основными путями снижения этого воздействия является снижение концентрации добавки Na_2SO_3 , а также поиск и использование других антиоксидантов. Ранее в работе [17] была описана возможность использования в качестве антиоксидантов также аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, хлорида олова SnCl_2 и смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Особую перспективу имеет использование аскорбиновой кислоты, обладающей высокими восстановительными свойствами в щелочной и нейтральной средах. Так, при введении 0.0001 mol/l аскорбиновой кислоты индукционный период окисления селеномочевины возрастает до 3-х часов, а повышение содержания кислоты до 0.01 mol/l увеличивает устойчивость водных растворов халькогенизатора вплоть до 5 дней [17,25]. Привлекает также то, что, как показано в [17], совместное использование в качестве антиоксидантной добавки сульфита натрия и аскорбиновой кислоты дает выраженный синергетический эффект.

Важно понимать, что добавка любого вещества в реакционную смесь будет отражаться не только на поведении селеномочевины в растворе и реализуемых механизмах формирования твердой фазы селенида металла, но и влиять на ее состав, структуру, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о влиянии антиоксидантной добавки в виде смеси сульфита натрия и аскорбиновой кислоты на свойства пленок PbSe .

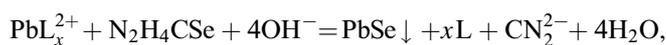
В связи с этим целью настоящей работы являлась сравнительная оценка влияния комплексной антиоксидантной добавки смеси сульфита натрия и аскорбиновой кислоты на состав, структуру, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства гидрохимически осажденных пленок селенида свинца.

2. Экспериментальная часть

Пленки селенида свинца получали гидрохимическим осаждением из реакционной смеси, содержащей в качестве халькогенизатора селеномочевину, а также ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, соли ацетата $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ и йодида аммония NH_4I . Последнюю из них использовали в качестве фотосенсибилизатора. Для сравнительной оценки эффективности антиоксиданта селеномочевины в работе наряду с введением в реакционную смесь 0.001 M сульфита натрия Na_2SO_3 , применяли его смесь с 0.0001 M раствором аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Навеску се-

леномочевины при приготовлении реакционной смеси предварительно растворяли в водном растворе взятого антиоксиданта. После сливания реагентов реакционную смесь тщательно перемешивали и в нее погружали во фторопластовом держателе предварительно обезжиренные ситалловые подложки. Синтез пленок осуществляли в течение 90 min при 308 K в жидкостном термостате „ТС-ТБ-10“, обеспечивающим точность поддержания температуры $\pm 0.1 \text{ K}$.

В основе образования пленок селенида свинца при гидрохимическом осаждении лежит реакция



где L — комплексообразующий агент для ионов свинца.

Термосенсибилизацию (отжиг) пленок PbSe проводили на воздухе при 653 K [26] в муфельной печи ПИ-1.0-7 путем нагрева со скоростью 11 deg/min и последующим остыванием 0.8 deg/min . Точность поддержания температуры в зоне размещения пленки составляла $\pm 2 \text{ K}$.

Толщину синтезированных пленок определяли при помощи микроинтерференционного микроскопа Линника МИИ-4М.

Измерение размеров частиц PbSe , образующихся в растворе при гидрохимическом осаждении, исследовали методом динамического рассеяния света с помощью анализатора серии PhotocorCompact. Обработку полученных результатов проводили с использованием программы DynaLS 2.8.3. Погрешность измерения составляла 1%.

Сравнительные исследования кристаллической структуры и фазового состава пленок селенида свинца проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4. Рентгенограммы снимали в медном излучении в интервале углов от 15 до 100 deg в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 7.2 s с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $\text{Cu } K_{\alpha 1,2}$ -дублета из сплошного спектра.

Методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 15 kV и растрового электронного микроскопа JEOLJSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа EDS Inca Energy 250 исследовали структурно-морфологические характеристики и элементный состав пленок PbSe . Погрешность определения содержания элементов в составе пленок составляла около 10%.

Топографию синтезированных пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии с применением сканирующего зондового микроскопа NtegraPrima (Россия, NT-MDT). Съемку вели при сканировании в контактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры. Статистические характеристики пленки оценивали на сканах размером $10 \times 10 \mu\text{m}$ с помощью компьютерной программы для обработки АСМ-изображений Gwyddion.

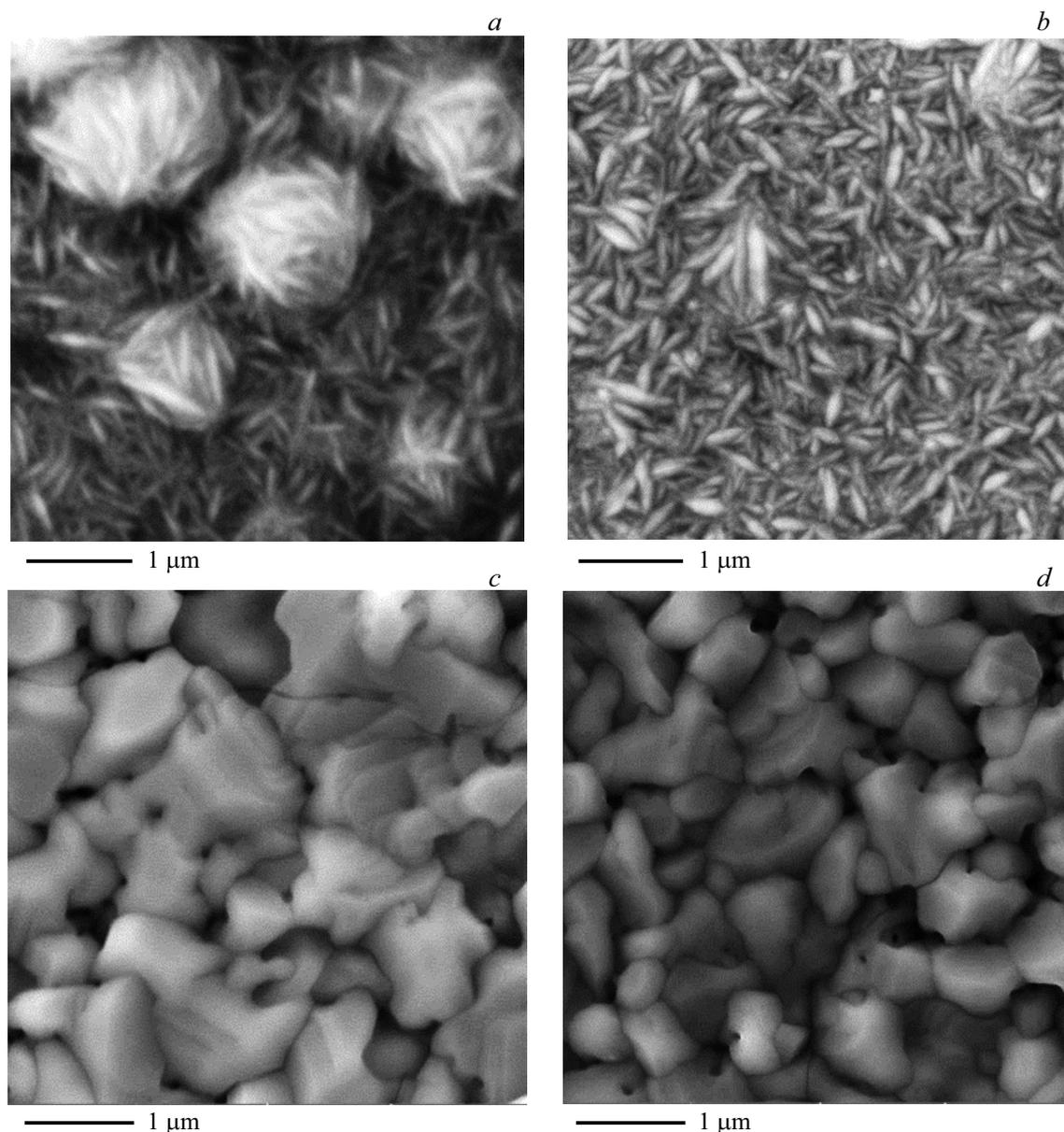


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения свежеосажденных (*a, b*) в присутствии Na_2SO_3 (*a, c*) и смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (*b, d*) пленок PbSe и после их отжига при 653 К (*c, d*).

Фотоэлектрические характеристики пленок (темнового сопротивления, вольт-ваттной чувствительности) измеряли на установке К.54.410 с источником излучения АЧТ 573К при частоте модуляции 800 Hz и облученности $1 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2$. Низкотемпературные исследования фотоэлектрических характеристик выполняли в вакууме с остаточным давлением 0.1 Pa в интервале 213–333 К с использованием термоэлектрического охладителя, работающего на эффекте Пельтье.

3. Результаты и обсуждения

Объектами исследований в работе являлись пленки селенида свинца толщиной 640–670 nm, осажденные

в присутствии антиоксидантных добавок Na_2SO_3 и их смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Пленки исследовали как в свежеосажденном виде, так и после их отжига в воздушной атмосфере.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения свежеосажденных (*a, b*) в присутствии Na_2SO_3 (*a, c*) и смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ пленок PbSe, а также после их отжига при 653 К (*c, d*). Видно, что исследуемые антиоксиданты селеномочевины различно влияют на архитектуру и размеры зерен, а отжиг убедительно демонстрирует протекание процесса рекристаллизации. Пленка PbSe, полученная из реакционной ванны в присутствии Na_2SO_3 , сформирована из серповидных образований с размерами $\sim 30 \times 150 \text{ nm}$,

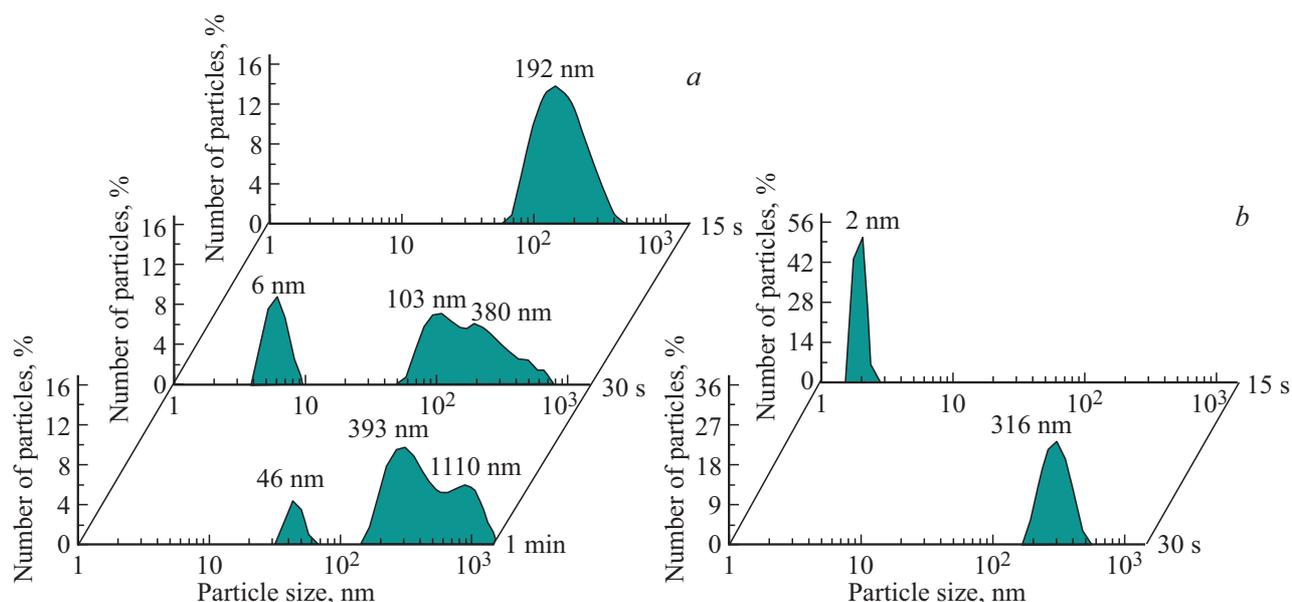


Рис. 2. Распределение частиц по размерам в реакционной смеси спустя 15 с, 30 с и 1 мин от начала гидрохимического осаждения PbSe в присутствии антиоксидантов селеномочевины: Na_2SO_3 (a) и $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (b).

которые в результате агрегации образуют шарообразные глобулы диаметром от 400 до 600 nm, равномерно покрывающие поверхность подложки (рис. 1, a). В реакционной ванне, содержащей комплексную добавку $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, тонкопленочный слой представляет собой хаотически расположенные на поверхности подложки характерные для аморфной фазы PbSe серповидные образования, толщина которых примерно в 2 раз больше ($\sim 60 \times 150$ nm), чем при использовании только сульфита натрия (рис. 1, b).

После отжига при 653 K произошло уплотнение пленки PbSe. При гидрохимическом осаждении из реакционной смеси, содержащей Na_2SO_3 (рис. 1, c), формируется менее однородный слой, состоящий из зерен неопределенной формы с размерами 0.1–1.2 μm . Использование же смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ обеспечивает формирование упорядоченных и достаточно однородных округлых зерен 300–900 nm (рис. 1, d).

Различия в механизме формирования пленок и их микроструктуры под влиянием различных условий ингибирования на стадии зародышеобразования показаны на рис. 2. Так, сульфит натрия за счет своего гидролиза повышает pH среды, ускоряя гидролитическое разложение селеномочевины. Сразу же после сливания реагентов наблюдается увеличение мутности раствора в результате образования коллоидных форм гидроксида свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$, играющего роль первичных частиц и центров нуклеации. Уже к 15-й секунде от начала процесса образуются частицы в диапазоне от 60 до 500 nm со средним размером 192 nm (рис. 2, a). Обращает на себя внимание преобладание к 30-ой секунде в растворе двух фракций — нанодисперсной со средним размером 6 nm и более крупных агломератов от 50 до 800 nm.

Присутствие частиц нанодиапазона ~ 6 nm и ~ 46 nm к 1 минуте синтеза говорит о вторичном зародышеобразовании твердой фазы PbSe. Доля этих фракций с течением времени убывает ввиду снижения пересыщения по селениду свинца в системе. Бимодальное распределение частиц, как видим, обусловлено образованием наряду с первичными частицами более крупных агрегатов (см. рис. 2, a) за счет селенизации коллоидных форм гидроксида свинца и их коагуляции. Процесс образования гидрокси-коллоидных форм происходит одновременно как в объеме раствора, так и на поверхности ситалловой подложки. Поэтому наращивание слоя происходит с участием нескольких параллельных процессов. Во-первых, за счет селенизации находящихся на подложке частиц $\text{Pb}(\text{OH})_2$, выступающих центрами зародышеобразования, во-вторых, адсорбции из раствора ассоциатов и блочных структур селенида свинца и, в третьих, роста первых и вторых по ионно-молекулярному механизму.

При совместном присутствии в реакторе Na_2SO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ повышается устойчивость коллоидного раствора за счет некоторого снижения pH среды под влиянием аскорбиновой кислоты, замедляющей процесс гидролиза Na_2SO_3 и высвобождения Se^{2-} -ионов в реакционное пространство. Как видно из (рис. 2, b), к 15 секунде в растворе преобладают лишь наночастицы размером около 2 nm, и только к 30 секунде их размеры увеличиваются до 200–550 nm, то есть процесс роста пленки протекает медленнее, обеспечивая формирование более однородного слоя.

Рельеф поверхности пленок PbSe после их отжига изучен в работе методом атомно-силовой микроскопии. Трехмерные топографические изображения типичных участков поверхности исследуемых образцов размером

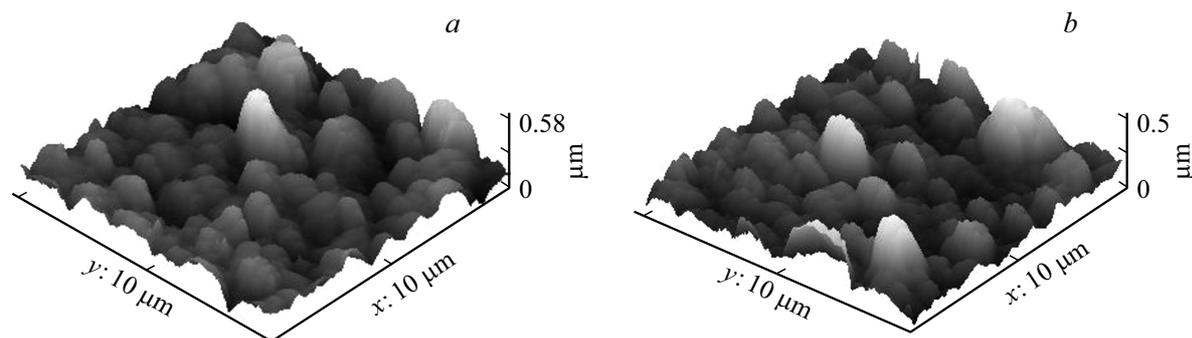


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок PbSe, осажденных в присутствии антиоксидантов Na₂SO₃ (a), Na₂SO₃ + C₆H₈O₆ (b), после отжига при 653 К.

Таблица 1. Параметры микрорельефа пленок PbSe, синтезированных в присутствии Na₂SO₃ и смеси Na₂SO₃ + C₆H₈O₆, после термосенсибилизации при 653 К

Параметр микрорельефа	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₃ + C ₆ H ₈ O ₆
Среднее значение высоты профиля, nm	351	306
Средняя арифметическая шероховатость R_a , nm	107	94
Среднеквадратическая шероховатость R_z , nm	144	143
Коэффициент асимметрии R_{sk}	0.76	1.31

$10 \times 10 \mu\text{m}$ показаны на рис. 3. Результаты обработки АСМ-изображений с помощью программного продукта Gwyddion 2.31, заключающейся в оценке амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности (средних значений высоты профиля поверхности, арифметической шероховатости R_a , квадратичной шероховатости R_q и коэффициента асимметрии R_{sk} , характеризующего несимметричность распределения, то есть скошенность распределения профиля), приведены в табл. 1.

Анализ статистических параметров поверхности пленок PbSe, осажденных в присутствии исследуемых

антиоксидантных добавок окисления селеномочевины Na₂SO₃ (a), Na₂SO₃ + C₆H₈O₆ (b) свидетельствует о формировании относительно близкой микроструктуры после их отжига (термосенсибилизации) в результате процесса перекристаллизации. Различия средней высоты профиля поверхности и арифметической шероховатости, не превышающие 12–13%, указывают на относительную однородность их микроструктуры. Величина коэффициента асимметрии R_{sk} (0.76) меньше единицы у образца, полученного из реакционной ванны в присутствии Na₂SO₃, говорит о достаточно равномерном распределении глобул по всей поверхности подложки и образовании более однородной структуры (рис. 2, a). Однако коэффициент асимметрии R_{sk} (1.31), превышающий единицу, свидетельствует о неравномерном распределении частиц на подложке и появлении на ней выступающих фрагментарных островковых структур (рис. 2, b). Выявленная асимметрия относительно самого высокого участка на пленке, характеризующая меру скошенности поверхности зерен, из которых сформирован слой, при использовании смеси антиоксидантов Na₂SO₃ + C₆H₈O₆ (рис. 2, b) в 1.7 раза превышает асимметрию образовавшихся зерен в случае добавки Na₂SO₃ (рис. 2, a).

Результаты EDX-анализа свежесоздаваемых и отожженных при 653 К пленок PbSe приведены в табл. 2. В свежесоздаваемых пленках наряду с основными эле-

Таблица 2. Элементный состав пленок PbSe до и после термосенсибилизации при 653 К при использовании в качестве антиоксидантов Na₂SO₃ и смеси Na₂SO₃ + C₆H₈O₆

Содержание, at. %	Свежесоздаваемые пленки		Пленки после отжига при 653 К	
	Добавка Na ₂ SO ₃	Добавка Na ₂ SO ₃ + C ₆ H ₈ O ₆	Добавка Na ₂ SO ₃	Добавка Na ₂ SO ₃ + C ₆ H ₈ O ₆
Pb	47.6 ± 3.0	45.9 ± 2.9	31.7 ± 2.0	30.0 ± 1.9
Se	41.6 ± 2.6	44.1 ± 2.8	22.9 ± 1.4	21.8 ± 2.6
I	10.8 ± 1.0	10.0 ± 1.0	5.7 ± 0.5	6.0 ± 0.5
O	—	—	39.7 ± 2.5	42.2 ± 2.6
Pb : Se	1.14	1.04	1.38	1.39

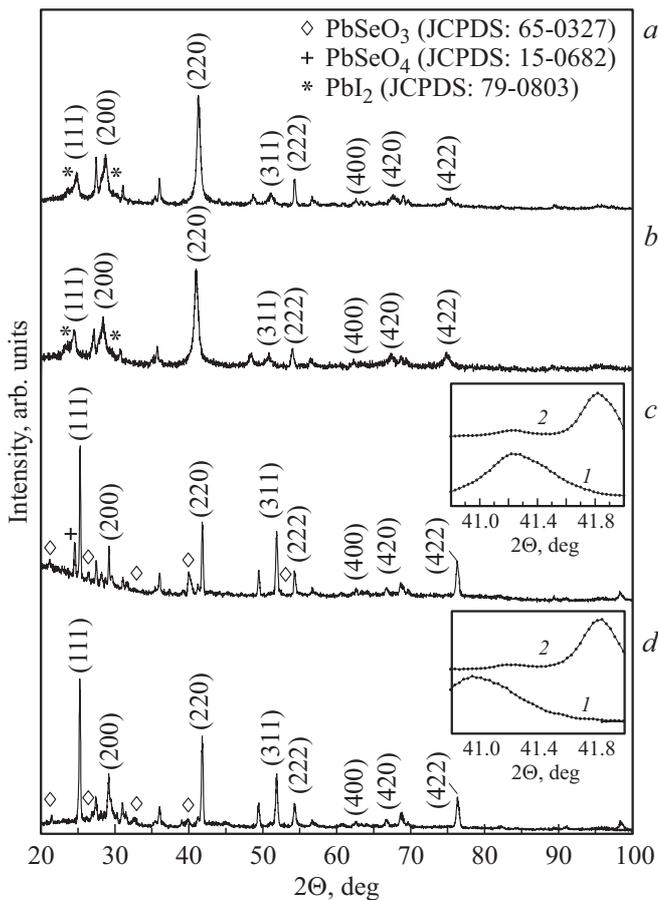


Рис. 4. Рентгенограммы свежеосажденных (*a, b*) и после отжига при 653 К (*c, d*) пленок PbSe, синтезированных в присутствии Na_2SO_3 (*a, c*), $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (*b, d*). На рентгенограммах отмечены рефлексы PbSe, PbI_2 , PbSeO_3 и PbSeO_4 . На вставке показано смещение рефлексов грани (220) до (1) и после (2) отжига.

ментами Pb, Se обнаружено также присутствие йода. Элементный анализ свидетельствует о том, что исследуемые пленки PbSe имеют близкие составы. Содержание в них свинца и селена составляет 47.6 ± 3.0 и 41.6 ± 2.6 at.% (добавка Na_2SO_3) и 45.9 ± 2.9 и 44.1 ± 2.8 at.% (введение смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) при достаточно высокой концентрации в них йода: 10.8 ± 1.0 и 10.0 ± 1.0 at.% соответственно. Добавление к широко используемому антиоксиданту Na_2SO_3 аскорбиновой кислоты приводит к некоторому снижению йода в пленках PbSe, обеспечивая более высокую стехиометрию между основными элементами (~ 1.04). Относительный избыток свинца в составе пленок, осажденных с использованием Na_2SO_3 , позволяет предположить, что свинец склонен к образованию с йодом малорастворимых соединений PbI_2 и $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$. Об образовании этих соединений в цитратно-аммиачных ваннах, используемых при химическом осаждении пленок PbSe, упоминалось нами ранее в работе [26,27].

После отжига в пленках селенида свинца соотношение между основными элементами (Pb и Se) увеличилось до 1.38 (добавка Na_2SO_3) и 1.35 (добавка $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), то есть в слое появляется значительный избыток свинца по сравнению с халькогеном. При этом содержание йода уменьшилось соответственно в 1.9 и 1.7 раза: до 5.7 ± 0.5 (Na_2SO_3) и 6.0 ± 0.5 at.% ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). После отжига пленок PbSe резко возрастает в них содержание кислорода, достигая 39.7 ± 2.5 (Na_2SO_3) и 42.2 ± 2.6 at.% ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

Влияние изучаемых антиоксидантов на структуру и фазовый состав пленок PbSe до и после отжига демонстрируют рентгенограммы, приведенные на рис. 4. Все рентгенограммы содержат набор дифракционных отражений (111), (200), (220) и (311), характерных для кубической структуры $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) селенида свинца PbSe (PDF Card N 03-065-0133). Отметим, что в свежеосажденных пленках была обнаружена примесная фаза йодида свинца PbI_2 с наиболее характерными рефлексами в углах $2\theta \sim 23.61^\circ$ и $\sim 29.70^\circ$, относящихся к направлениям роста (101) и (103). После отжига при 653 К за счет частичного окисления селенида свинца происходит образование кислородсодержащих фаз свинца: селенита PbSeO_3 и селената PbSeO_4 . Селенит свинца, обладающей моноклинной кристаллической решеткой с пространственной группой $P121/m1$ (PDF Card № 96-900-9424), обнаружен в углах $\sim 21.29^\circ$, $\sim 26.36^\circ$, $\sim 27.99^\circ$, $\sim 29.99^\circ$, $\sim 31.03^\circ$, $\sim 32.42^\circ$, $\sim 39.79^\circ$, соответствующих дифракционным отражениям ($\bar{1}01$), ($\bar{1}11$), (101), ($\bar{1}02$), (020), (012) и ($\bar{2}01$). Его образование происходит после отжига в пленках PbSe, синтезированных из реакционных ванн при введении как с Na_2SO_3 , так и $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Орторомбический селенат PbSeO_4 с пространственной группой $Pnma$ (PDF Card № 96-591-0192) идентифицирован по углу $2\theta \approx 24.53^\circ$, соответствующему дифракционному отражению (201), присутствует только в пленке селенида свинца, осажденной с использованием в качестве антиоксиданта Na_2SO_3 .

Количественный анализ рентгенограмм, выполненный методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного пакета Fullprof, позволил определить основные параметры кристаллической структуры пленок PbSe (табл. 3).

Периоды элементарной ячейки свежеосажденных пленок PbSe составили $0.6251(9)$ nm (Na_2SO_3) и $0.6265(9)$ nm ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Одинаковое соотношение интенсивностей дифракционных отражений на рентгенограммах пленок PbSe, синтезированных в присутствии как Na_2SO_3 , так и в составе смеси с $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, обусловлено преимущественной кристаллографической ориентацией наночастиц в направлениях [200] и [220]. Коэффициент текстуры этих пленок примерно одинаков и составляет 0.33–0.36.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах пленок, уширены из-за малого размера

Таблица 3. Постоянная кристаллической решетки a , размер областей когерентного рассеяния D , коэффициент текстуры $T_{[111]}$ $T_{[200]}$ $T_{[220]}$, доля зерен, ориентированных в кристаллографических направлениях (111), (200), (220) и микронапряжения ϵ в пленках PbSe до и после отжига при 653 К

Параметр	Свежесозажденные пленки		Пленки после отжига при 653 К	
	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₃ + C ₆ H ₈ O ₆	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₃ + C ₆ H ₈ O ₆
a , nm	0.6251(9)	0.6265(9)	0.6107(1)	0.6108(3)
D , nm	14 ± 3	28 ± 8	76(3)	170(5)
$T_{[111]}$	–	–	0.55 ± 0.05	0.52 ± 0.04
$T_{[200]}$	0.34 ± 0.03	0.36 ± 0.04	–	–
$T_{[220]}$	0.35 ± 0.04	0.33 ± 0.03	–	–
ϵ %	1.1 ± 0.1	0.51 ± 0.05	0.17 ± 0.02	0.27 ± 0.03

частиц и наличия микронапряжений. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния, принимаемого как средний размер (D) частиц, выполнено экстраполяционным методом Вильямсона–Холла на примере пленки PbSe, полученной из реакционной ванны в присутствии Na₂SO₃.

Согласно оценке экспериментальной зависимости $\beta(2\theta) \times \cos \theta = f(\sin \theta)$ можно сделать вывод о том, что средние значения величины $\beta(2\theta) \times \cos \theta$ близки 0 при $\sin \theta$, стремящемся к нулю (рис. 5, вставка). Это говорит о том, что уширение дифракционных отражений, главным образом, связано с возникновением микронапряжений ϵ ($1.1 \pm 0.1\%$). Действительно, оцененный по уширению дифракционных отражений, средний размер зерен в пленке PbSe (Na₂SO₃) оказался мал (14 ± 3 nm).

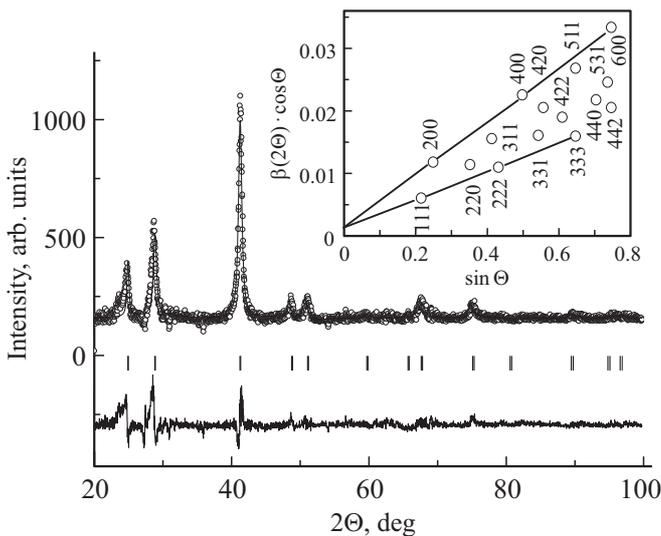


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и расчетная (огиающие линии) рентгенограммы свежесозажденной пленки PbSe из реакционной ванны, содержащей Na₂SO₃. Нижняя линия — разность между экспериментом и расчетом. Штрихи — угловые положения рефлексов кубической фазы B1. На вставке показана зависимость $\beta(2\theta) \times \cos \theta$ от $\sin \theta$ и ее линейная аппроксимация.

Нерегулярность в расположении точек на рисунке указывает на наличие анизотропии микронапряжений вдоль различных кристаллографических направлений. Действительно, соединив точки прямой для пространственных кристаллографических направлений $[hhh]$ и $[h00]$, можно увидеть, что угол наклона отличается, указывая на различную величину микронапряжений вдоль этих направлений. Аналогичные исследования были проведены для пленки, синтезированной в присутствии антиоксидантной смеси Na₂SO₃ + C₆H₈O₆.

Результаты оценки средних размеров зерен D и микронапряжений в пленках ϵ приведены в табл. 3. Деформационная анизотропия уширения рефлексов в образцах может быть вызвана наличием дефектов и дислокаций. Микронапряжения ϵ в пленке PbSe, синтезированной в присутствии сульфита натрия, более чем в 2 раза превышают микронапряжения в тонкопленочном слое, полученном в присутствии смеси антиоксидантов Na₂SO₃ + C₆H₈O₆ ($0.51 \pm 0.05\%$). В то время как размер области когерентного рассеяния ОКР (D) в пленке PbSe (добавка Na₂SO₃ + C₆H₈O₆) вдвое больше (28 ± 8 nm), чем в слое PbSe (добавка Na₂SO₃). Средние размеры частиц, определенные из РЭМ-изображений, оказываются несколько завышенными по сравнению со значениями, оцененными экстраполяционным методом Вильямсона–Холла.

Стоит отметить, что после отжига пленок PbSe все наблюдаемые дифракционные отражения пленок заметно сужаются за счет структурной релаксации и перекристаллизации зерен в пленке селенида свинца. Причем соотношения интенсивностей дифракционных отражений, присутствующих на рентгенограммах основной и примесных фаз, отличаются друг от друга, что указывает на различное их количественное содержание в составе слоя. Тем не менее, во всех случаях преимущественной фазой остается кубический PbSe со структурой B1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), дифракционные отражения которого наиболее явно выделяются на фоне остальных рефлексов. Об эволюции кристаллической структуры пленок свидетельствуют переориентация зерен с направления роста [200] и [220] на [111]. Кроме этого, обнаружено смещение всех дифракционных отражений в область

больших углов 2θ , показанное во вставке рис. 4 на примере изменения положения рефлекса (220), сопровождающееся уменьшением периода a_{B1} кубической решетки от 0.6251(9) до 0.6107(1) nm (добавка Na_2SO_3) и от 0.6265(9) до 0.6108(3) nm (добавка $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Уменьшение параметра решетки может быть связано с появлением новых фаз после отжига PbSe [27]. Вполне вероятно, что диффузия йода к границе кристаллитов при перекристаллизации может повлиять на снижение величины параметра кристаллической решетки (табл. 3). Замещение более крупного атома йода ($r_I = 0.22$ nm) на меньший по размеру кислород ($r_O = 0.14$ nm) [28] способствует уплотнению структуры и уменьшению длины связи между узлами кристаллической решетки, и, соответственно, величины ее параметра a .

Коэффициент текстуры пленок, полученных с участием Na_2SO_3 , увеличивается до значений 0.55 ± 0.05 и 0.52 ± 0.04 при использовании смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Уменьшение микронапряжений до $0.17 \pm 0.02\%$ (Na_2SO_3) и $0.27 \pm 0.03\%$ ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), как отмечается в [28–31], связано с процессами релаксации структур, которые проявляются при увеличении размеров зерен (рис. 1, *c, d*) и повышении кристалличности пленок. После отжига средний размер зерен (D) увеличился примерно в 5.4 (добавка Na_2SO_3) и 6.1 (добавка $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) раз.

Как отмечалось выше, на рентгенограммах присутствуют кислородсодержащие фазы селенита PbSeO_3 и селената свинца PbSeO_4 (рис. 4). Формирование фазы PbSeO_3 в процессе отжига пленок PbSe наиболее характерно при температурах ниже 773 K, что подтверждается термодинамическими расчетами и фазовыми диаграммами [32–34], а также экспериментальными исследованиями, описанными в работах [35–38].

Возможность образования фазы селената PbSeO_4 при низкотемпературном отжиге поликристаллических слоев PbSe подтверждается исследованиями, проведенными в работе [39]. Ввиду слабой интенсивности дифракционных отражений можно предположить, что фаза селената свинца, обнаруженная в пленке PbSe (добавка Na_2SO_3), может существовать и в слое селенида свинца при введении $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, но в меньшем количестве. Селенат PbSeO_4 образуется локально в виде включений небольших размеров. Их формирование наиболее вероятно за счет катализирующего действия йода на процесс окисления, либо в местах спонтанного скопления кислорода, вызванного уменьшением межзеренной поверхности кристаллитов в результате перекристаллизации. Из литературы [40–42] известно, что присутствие йода в составе свежесозаженных слоев способствует интенсификации процесса окисления на поверхности кристаллитов с образованием фазы PbSeO_4 .

Важную информацию о составе синтезированных пленок PbSe после отжига могут дать температурные исследования проводимости, в частности, определение термической ширины запрещенной зоны. Представленные на рис. 6 линейные зависимости проводимости пленок

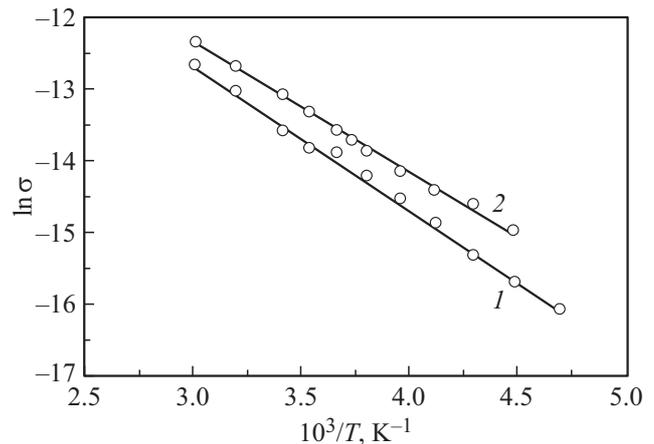


Рис. 6. Аррениусовские зависимости проводимости после отжига при 653 K пленок PbSe , синтезированных в присутствии Na_2SO_3 (1) и $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (2).

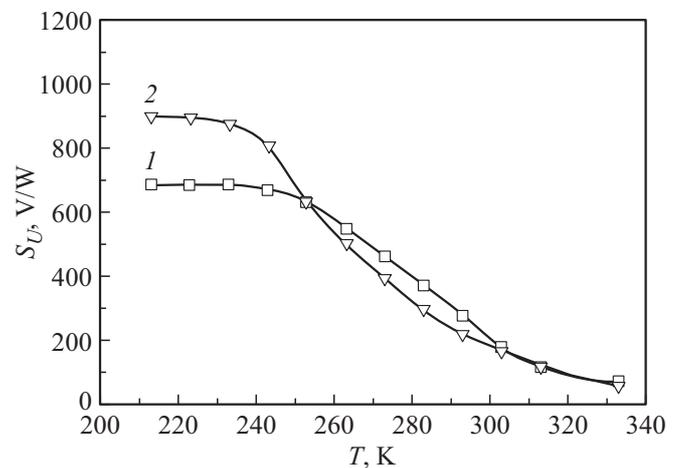


Рис. 7. Температурная зависимость вольт-ваттной чувствительности элементов 2×2 mm на основе пленок PbSe , полученных гидрохимическим осаждением в присутствии Na_2SO_3 (1) и $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (2). Температура отжига 653 K.

в координатах „ $\ln \sigma - 1000/T$ “ характеризуют активацию уровней носителей только одного типа. Поскольку исследуемые образцы в результате технологического процесса получены с включением в их состав йода и кислорода, их проводимость в интервале 213–333 K является по своей природе примесной.

Для пленок PbSe , осажденных в присутствии исследуемых антиоксидантов $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и Na_2SO_3 , найденные значения термической ширины запрещенной зоны, составили 0.308, 0.349 eV соответственно. Отличие ΔE_g от литературных данных (0.27... 0.31 eV при 300 K) [43] может быть связано с присутствием в пленке образовавшихся примесных йодид- и кислородсодержащих фаз, имеющих более широкозонную природу [41]. В то же время, как показали экспериментальные данные, присутствие в пленках йода способствует их сенсibilизации к оптическому излучению. Этот факт можно

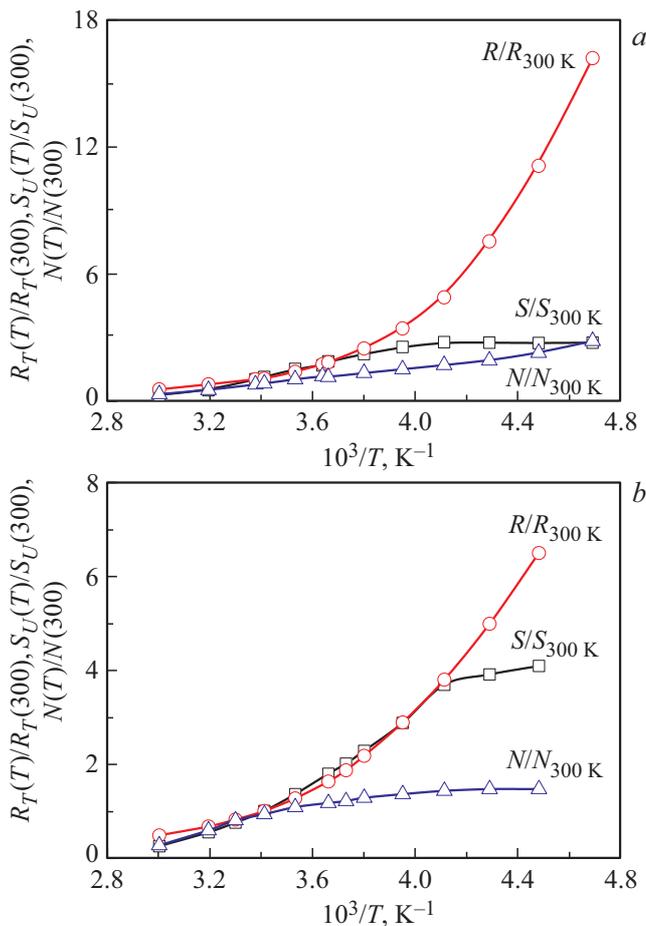


Рис. 8. Температурные зависимости отношений темнового сопротивления R_T , вольт-ваттной чувствительности S_U и шумов N чувствительных элементов 2×2 мм на основе пленок PbSe, синтезированных в присутствии Na_2SO_3 (a), $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (b), после отжига при 653 К.

объяснить тем, что йод, являясь донорной примесью, создает дополнительные энергетические уровни вблизи дна зоны проводимости, носители с которых легко переходят на разрешенные уровни энергии.

На рис. 7 приведены температурные зависимости вольт-ваттной чувствительности S_U элементов 2×2 мм, изготовленных на основе термосенсибилизированных пленок PbSe. Видно, что при охлаждении слоя до 243 К и ниже происходит фактическая стабилизация значений S_U . Отметим, что для пленок, осажденных с комплексной добавкой уровень вольт-ваттной чувствительности устанавливается на 28–30% выше. Можно предположить, что сам факт стабилизации вольт-ваттной чувствительности пленок при низких температурах связан с возникающими механическими деформациями как внутри слоя, так и на интерфейсе „пленка-подложка“ за счет различия в их коэффициентах термического расширения [44,45].

На рис. 8 приведены сравнительные данные темнового сопротивления R_T , вольт-ваттной чувствительности S_U

и шумов N чувствительных элементов 2×2 мм в виде температурных зависимостей, нормированных на соответствующие значения при 300 К. Анализ приведенных изменений темнового сопротивления R_T фоточувствительных элементов на основе синтезированных пленок PbSe при охлаждении до 213 К показывает его рост в 16 раз при использовании Na_2SO_3 и только в 7 раз при введении в раствор $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. При этом в последнем случае величина вольт-ваттной чувствительности возрастает в 4.2 раза. Вероятно, введение комплексной добавки способствует, исходя из морфологических особенностей пленки, формированию более эластичной к деформации структуры. Взаимосвязь электрофизических свойств тонких пленок с возникающими в них механическими напряжениями была установлена в работах [46–48]. При этом авторы отмечают выраженное влияние состава, структуры и толщины пленок на величину механических напряжений. Как показано атомно-силовой микроскопией пленочных образцов, слой, синтезированный с использованием Na_2SO_3 , отличается более высокими средней высотой профиля и шероховатостью поверхности (рис. 3 и табл. 1). Кроме того, эта пленка сформирована из более крупных агрегатов (рис. 1), имеющих максимальный коэффициент текстурности $T_{[111]}$ (табл. 3). Можно предположить, что деформация, обуславливающая наблюдаемый на рис. 8, а экстремальный рост темнового сопротивления для обсуждаемого слоя, локализуется на межзеренных границах, обладающих, как правило, повышенной механической прочностью [49].

4. Заключение

Таким образом, в сравнительном плане в работе были изучены фазовый, элементный состав, микроструктура и функциональные свойства свежесаженных и отожженных при 653 К пленок PbSe, осажденных с использованием в качестве антиоксиданта селеномочевины 0.001 М раствора Na_2SO_3 и его смеси с 0.0001 М аскорбиновой кислотой ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Было установлено, что исследованная комплексная добавка в целом благоприятно сказывается на структурных характеристиках, полупроводниковых и фотоэлектрических свойствах пленок селенида свинца. При ее введении по сравнению с использованием индивидуального сульфита натрия повышается однородность размеров частиц, формирующих пленку, с 0.349 до 0.308 eV снижаются величина ее термической запрещенной зоны и на 28–30% возрастает вольт-ваттная чувствительность при существенном уменьшении микронапряжений в слое.

Полученные результаты расширяют перспективы использования гидрохимических пленок селенида свинца, не требующих глубокого охлаждения в качестве материала для ИК-детекторов средней и дальней области спектра, при создании спектрометров и других оптоэлектронных устройств.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006, гранта РФФИ 20-48-660041 р_а и государственного задания ФАНО России (тема „Поток“ № АААА-А18-118020190112-8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус. Прикладная физика **6**, 66 (2001).
- [2] С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. Наноструктурированные халькогениды свинца. ЯрГУ, Ярославль (2011). 232 с.
- [3] D. Scaccabarozzi, B. Saggin, D. Baruffaldi, M. Tarabini. Measurement **80**, 108 (2016).
- [4] H. Lee, C. Oh, J.W. Hahn. Infrared Phys. Technol. **57**, 50 (2013).
- [5] C. Sierra, M.C. Torquemada, G. Vergara, M.T. Rodrigo, C. Gutiérrez, G. Pérez, I. Génova, I. Catalán, L.J. Gómez, V. Villamayor, M. Álvarez, D. Fernández, M.T. Magaz, R.M. Almazán. Sens. Actuators B **190**, 464 (2014).
- [6] Г.Е. Рачковская, А.М. Маляревич, Г.Б. Захаревич. В сб.: Тр. БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ (2010). Т. 1. С. 152.
- [7] S. Anwar, M. Pattanaik, B.K. Mishra, S. Anwar. Mater. Sci. Semicond. Proc. **34**, 45 (2015).
- [8] O.E. Semonin, J.M. Luther, M.C. Beard. Mater. Today **14**, 508 (2012).
- [9] V. Arivazhagan, M.M. Parvathi, S. Rajesh. Vacuum **86**, 1092 (2012).
- [10] X.J. Wang, Y.B. Hou, Y. Chang, C.R. Becker, R.F. Klie, R. Kodama, F. Aqariden, S. Sivananthan. J. Cryst. Growth **2010**, **312**, 910 (2010).
- [11] X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A.A. Volinsky. Thin solid films **592**, 59 (2015).
- [12] N. Ghobadi, E.G. Hatam. J. Cryst. Growth **418**, 111 (2015).
- [13] V.F. Markov, N.A. Tretyakova, L.N. Maskaeva, V.M. Bakanov, H.N. Mukhamedzyanov. Thin Solid Films **520**, 5227 (2012).
- [14] S. Wang, T. Shen, H. Bai, B. Li, J. Tian. J. Mater. Chem. C **34**, 8020 (2016).
- [15] Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Х.Н. Мухамедзянов. Конденс. среды и межфаз. границы **7**, 189 (2005).
- [16] G. Almeida, S. Dogan, G. Bertoni, C. Giannini, R. Gaspari, S. Perissinotto, R. Krahn, S. Ghosh, L. Manna. J. Am. Chem. Soc. **139**, 3005 (2017).
- [17] В.М. Юрк, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.Г. Бамбуров. ЖПХ **92**, 128 (2019).
- [18] W. Lv, X. Wang, Q. Qiu, F. Wang, Z. Luo, W. Weng. J. Alloys Comp. **493**, 358 (2010).
- [19] D. Kim, H.S. Kim. Mater. Lett. **215**, 191 (2018).
- [20] Y. Wang, Y. Zhang, F. Wang, D.E. Giblin, J. Hoy, H.W. Rohrs, R.A. Loomis, W.E. Buhro. Chem. Mater. **26**, 2233 (2014).
- [21] R.W. Crisp, D.M. Kroupa, A.R. Marshall, E.M. Miller, J. Zhang, M.C. B.J. M. Luther. Sci. Rep. **5**, 9945 (2015).
- [22] P. Kumar, M. Pfeffer, C. Berthold, O. Eibl. J. Alloys Comp. **724**, 316 (2017).
- [23] H. Yang, L. Chen, X. Li, J. Zheng. Mater. Lett. **169**, 273 (2016).
- [24] Х.Н. Мухамедзянов, М.П. Миронов, С.И. Ягодин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. Цветные металлы **12**, 57 (2009).
- [25] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, З.И. Смирнова, Д.А. Белоусов, В.М. Юрк. Патент РФ № 2617350. Способ получения фоточувствительных химически осажденных пленок селенида свинца. БИ № 12 (2017).
- [26] В.М. Баканов, З.И. Смирнова, Х.Н. Мухамедзянов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. Конденс. среды и межфаз. границы **13**, 401 (2011).
- [27] З.И. Смирнова, В.М. Баканов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. ФТТ **56**, 2468 (2014).
- [28] В.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. Наука, М. (1977). 253 с.
- [29] K.C. Preetha, T.L. Remadevi. Mater. Sci. Semicond. Proc. **16**, 605 (2013).
- [30] S.A. Bashkirov, V.F. Gremenoka, V.A. Ivanov, K. Bente, P.P. Gladyshev, T.Yu. Zelenyak, A.M. Saad, M.S. Tivano. Thin Solid Films **616**, 773 (2016).
- [31] W. Feng, J. Song, Y. Ren, L. Yi, J. Hu, R. Zhu, H. Dong. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **102**, 153 (2018).
- [32] В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, А.В. Новоселова. ЖНХ **6**, 2753 (1961).
- [33] А.С. Пашинкин, М.М. Спивак. Неорган. материалы **24**, 133 (1988).
- [34] В.В. Томаев, Ю.В. Петров. Физика и химия стекла **38**, 276 (2012).
- [35] Н.П. Анисимова, Н.Э. Тропина, А.Н. Тропин. ФТП **44**, 1602 (2010).
- [36] М.Ф. Панов, В.В. Томаев. Физика и химия стекла **38**, 543 (2012).
- [37] Х.Н. Мухамедзянов, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. ФТП **48**, 278 (2014).
- [38] X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A.A. Volinsky. Appl. Surf. Sci. **356**, 978 (2015).
- [39] H. Yang, X. Li, T. Mei, J. Zheng. Mater. Lett. **194**, 142 (2017).
- [40] M.C. Torquemada, M.T. Rodrigo, G. Vergara, F.J. Sanchez, R. Almazran, M. Verdru, P. Rodriguez, V. Villamayor, L.J. Gromez, M.T. Montojo. J. Appl. Phys. **93**, 1778 (2003).
- [41] H. Yang, X. Li, G. Wang, J. Zheng. AIP Adv. **8**, 085316-1 (2018).
- [42] L. Zhao, J. Qiu, B. Weng, C. Chang, Z. Yuan, Z. Shi. J. Appl. Phys. **115**, 084502-1 (2014).
- [43] Ch.E. Ekuma, D.J. Singh., J. Moreno, M. Jarrell. Phys. Rev. B **85**, 085205 (2012).
- [44] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. ФТТ **45**, 1122 (2003).
- [45] Ю.И. Головин. ФТТ **50**, 2113 (2008).
- [46] Е.А. Левашова, Д.В. Штанский. Успехи химии **76**, 19 (2007).
- [47] M. Park, H. Kim, J.P. Youngblood. Nanotechnology **19**, 055705-1 (2008).
- [48] R. Rahman, P. Servati. Nanotechnology **23**, 055703-1 (2012).
- [49] H. Titus. Sensors **18**, 9 (2001).

Редактор Ю.Э. Кутаев