

Структурные и электрофизические свойства пленок PbS, легированных Cr³⁺ в процессе химического осаждения

© Л.Н. Маскаева^{1,2}, Е.В. Мостовщикова³, В.И. Воронин³, А.В. Поздин¹,
И.О. Селянин⁴, И.А. Анохина⁵, В.Ф. Марков^{1,2}

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

² Уральский институт Государственный противопожарный службы МЧС России,
620062 Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
620108 Екатеринбург, Россия

⁴ Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620990 Екатеринбург, Россия

⁵ Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
620990 Екатеринбург, Россия

E-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 мая 2021 г.

В окончательной редакции 25 мая 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Изучена эволюция морфологии, состава, структурных характеристик (постоянной решетки, микродеформаций, текстурированности), оптических и фотоэлектрических свойств пленок PbS, полученных химическим осаждением в присутствии иодида аммония и хлорида хрома (III) при концентрации до 0.02 моль/л. По данным элементного анализа энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, содержание хрома в пленках PbS имеет немонокотонную зависимость от концентрации CrCl₃, и наибольшее количество составляет 1.08 ат%. Распределение частиц по размерам является мономодальным, а средний размер частиц, формирующих пленки, варьируется от ~100 до ~225 нм при содержании 2–6% наночастиц. Введение в реактор NH₄I и CrCl₃ сохраняет кубическую B1 структуру сульфида свинца и приводит к увеличению ширины запрещенной зоны E_g на 0.16–0.20 эВ, уменьшению темнового сопротивления R_d и росту вольтовой чувствительности U_s . Зависимости E_g и U_s от концентрации соли хрома в реакционной ванне имеют экстремальный характер с максимумом при 0.016 моль/л, что связано с немонотонным вхождением хрома в решетку PbS. Результаты исследований вольт-амперных характеристик тонкопленочных слоев PbS(I) и PbS(I, Cr) хорошо согласуются с результатами структурных, оптических и фоточувствительных свойств.

Ключевые слова: сульфид свинца, тонкие пленки, хром (III), кристаллическая структура, оптические свойства, фоточувствительность, вольт-амперная характеристика.

DOI: 10.21883/FTR.2021.10.51448.9680

1. Введение

Одним из приоритетных направлений современной химии и функционального материаловедения является разработка альтернативных или усовершенствованных уже известных методов синтеза, обеспечивающих направленное формирование новых полупроводниковых соединений с заданными структурно-чувствительными свойствами в тонкопленочном состоянии или модифицирование широко используемых базовых материалов. Одним из представителей распространенного семейства полупроводниковых халькогенидов A^{IV}B^{VI} является узкозонный полупроводник PbS, обладающий в отличие от полупроводников A^{II}B^{VI} и A^{III}B^V уникальными электронными свойствами, регулируемые взаимодействием s-электронов катиона с валентными p-электронами аниона. Сульфид свинца, обладая высокими диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{PbS} = 15–20$), коэффициентом поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра ($\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), подвижно-

стью ($\sim 29.3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и концентрацией носителей ($\sim 10^{-18} \text{ см}^{-3}$) [1], а также возможностью значительного расширения запрещенной щели от 0.4 до 5.2 эВ [2], представляет повышенный интерес для фундаментальных исследований. Упомянутые функциональные свойства сульфида свинца обеспечивают его привлекательность в различных приложениях: лазерах [3], инфракрасных (ИК) детекторах на квантовых точках [4], оптических переключателях и усилителях [5], фотокатализаторах [6], оптоэлектронных устройствах [3], солнечных элементах с многоэкситонной генерацией [4,5], телекоммуникации, биологической визуализации [7], датчиков на токсичные газы в воздушной среде [8].

Используемые методы получения сульфида свинца делят на физические (термическое испарение, твердофазный термолиз, плавление элементарных Pb и S, вакуумное испарение) [3, 9–11] и химические (электроосаждение [12], спрей-пиролиз [13], метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) [14] и химическое осаждение [15–28]). Многие из физических

методов синтеза реализуются в присутствии высоких давлений и температур, для осуществления которых требуется достаточно сложное технологическое оборудование. В сравнении с традиционными химическими методами очевидными преимуществами обладает метод химического осаждения из водных сред (chemical bath deposition — CBD), применение которого позволяет значительно уменьшить затраты на получение тонкопленочного соединения на подложках из различных материалов и конфигурации, используя простое оборудование, что указывает на целесообразность реализации этого метода на практике [16]. Дополнительным преимуществом химического осаждения из водных сред служит возможность эффективного контроля и изменения функциональных свойств (зонной структуры, фоточувствительности, изменения рабочего спектрального диапазона) полупроводниковых слоев путем введения легирующих добавок в процессе синтеза. Но ни одна из многочисленных теорий, объясняющих поведение примесей в соединениях $A^{IV}B^{VI}$, не позволяет предсказать, какой элемент даст необычные свойства.

Ранее в рамках систематических исследований по легированию сульфида свинца при химическом осаждении [15,17–24] сообщалось об изменении морфологии и полупроводниковых свойств пленок при введении в реакционную смесь солей серебра [15] лития [17], магния [18], кальция [19], стронция [20], железа [21], цинка [22], ртути [23] а также комбинации марганца и кадмия [24]. Во всех рассмотренных публикациях легирование тонкопленочного PbS сопровождалось размерным эффектом, следствием которого являлось увеличение ширины запрещенной зоны. Хотя можно было бы ожидать уменьшение значения E_g при формировании, например, твердых растворов $Pb_{1-x}Fe_xS$ и $Pb_{1-x}Hg_xS$, поскольку ширина запрещенной зоны в FeS и β -HgS составляет 0.04 и -0.5 эВ соответственно [21,25].

Нами установлено, что при химическом осаждении PbS введение в реактор солей $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$ сохраняет кубическую структуру $B1$ пленок, сформированных из зерен, размеры которых превышают 100 нм. При этом фактически исключено влияние размерного эффекта, а также не установлено образование твердых растворов замещения [26,27]. Показано, что легирование пленок сульфида свинца кальцием приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны лишь на ~ 0.02 эВ, а стронций и барий практически не влияют на E_g , повышая при этом фотототлик к ИК-излучению.

Заслуживает внимания возможность создания материалов с новыми люминесцентными, проводящими и магнитными свойствами на основе сульфида свинца, легированного ионами хрома — нового направления исследований, перспективного для оптоэлектроники. Это обусловлено тем, что, с одной стороны, хром — это переходный элемент, который для образования химических связей может использовать не только наружный электронный слой, но также d -электроны, которые позволя-

ют изменять концентрацию электронов в d -состояниях и иметь переменную валентность (II, III, IV). Авторы публикации [28], базируясь на выявленном усилении взаимодействия допированных хромом оксидов титана TiO_2 и железа Fe_2O_3 со светом [29] за счет поверхностного плазмонного резонанса, обнаружили аналогичный эффект и в легированных Cr тонких пленках PbS.

Как показывает анализ литературы, пленки сульфида свинца, легированного хромом, могут быть интересным объектом для исследования. В частности, о повышении добротности термоэлектрических преобразователей на основе узкозонного полупроводника PbS путем локального изменения плотности зонных состояний в результате внедрения в их решетку неизоэлектронных примесей, в частности легирования хромом, сообщается в [30]. В работе [31] рассмотрено влияние Cr^{3+} на структурные и электрофизические свойства пленок сульфида свинца, легированных в процессе химического осаждения в плюмбитной реакционной смеси, содержащей хлорид хрома $CrCl_3$. Авторами обнаружено, что с увеличением содержания хлорида хрома $CrCl_3$ в реакционной смеси размер кристаллитов уменьшается с 71.5 до 18.9 нм, ширина оптической запрещенной зоны увеличивается с 1.21 до 1.60 эВ, а сопротивление меняется немонотонным образом: нанопленка PbS с содержанием 2 ат% Cr, имея ширину запрещенной зоны 1.49 эВ, характеризуется наименьшим сопротивлением и наибольшей концентрацией носителей заряда, указывая, по мнению авторов [31], на то, что пленки сульфида свинца, легированные хромом, могут быть использованы в качестве материалов для поглотителей солнечной энергии. В теоретической работе [32] методом первопринципных расчетов изучены стабильность, электронная структура и магнитные свойства сульфида свинца, легированного хромом, и показано, что это соединение может становиться полуметаллическим или металлическим из-за двух плоских примесных полос, вызванных $p-d(E_g)$ антисвязыванием через уровень Ферми. Необходимо отметить, что на сегодняшний день количество работ, в которых изучается легирование пленок PbS ионами хрома (III), мало, а полученные результаты не полные. Сведения о фотопроводимости тонкопленочного сульфида свинца, легированного хромом, приведены лишь в работе [31], в которой показано, что при введении хрома фотопроводимость заметно увеличивается, указывая на то, что эти пленки могут использоваться в различных оптоэлектронных устройствах и в качестве солнцезащитных покрытий.

С учетом изложенного цель настоящей работы состоит в исследовании морфологии, состава, кристаллической структуры, оптических и фотоэлектрических свойств легированных иодом и хромом химически осажденных пленок PbS с размером зерна > 100 нм, исключая размерный эффект.

2. Методика эксперимента

Тонкопленочные слои сульфида свинца синтезировали химическим осаждением из водных растворов, содержащих 0.04 моль/л ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, 0.3 моль/л цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$, 4.0 моль/л гидроксида аммония NH_4OH и 0.58 моль/л тиомочевины $(NH_2)_2CS$. Легирование пленок PbS переходным элементом, хромом Cr^{3+} , в процессе химического осаждения осуществляли путем дополнительного введения в реактор от 0.002 до 0.02 моль/л хлорида хрома $CrCl_3$. Пленки сульфида свинца, осажденные из реакционной смеси в присутствии иодида аммония и хлорида хрома (III), обозначены как PbS(I, Cr), осажденные без $CrCl_3$ — PbS(I), а полученные без введения хрома и иода — PbS. Все пленки осаждали на предварительно обезжиренные подложки из стекла. Синтез пленок осуществляли в течение 90 мин при 353 К в жидкостном термостате „ТС-ТБ-10“, обеспечивающем точность поддержания температуры ± 0.1 К.

Толщину полученных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения 20%.

Микроструктуру и элементный анализ пленок изучали с использованием растровых электронных микроскопов MIRA 3 LMU (при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ) и JEOL JSM-5900 LV с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов 2θ от 20 до 80° с шагом 0.02° и временем сканирования 10 с в точке на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в $CuK\alpha$ -излучении в геометрии параллельного пучка с позиционно-чувствительным детектором PIXel3D, обеспечивающим разрешение по шкале 2θ не менее 0.0016°. Уточнение структурных параметров синтезированных пленок проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда [33,34] с использованием программы Fullprof [35]. Для разделения вкладов размера зерен и деформации в изучаемых пленках в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона–Холла (conventional Williamson–Hall plot) [36]:

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

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

Оптические исследования пленок проводились в ближнем ИК диапазоне в интервале $0.2 < E < 1.4$ эВ при 300 К с использованием призмного спектрометра. Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитывались из экспериментально полученных спектров пропускания $t(E)$ без

учета отражения по формуле

$$\alpha(E) = \frac{1}{d_f} \ln \left(\frac{1}{t(E)} \right), \quad (2)$$

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

Фотоэлектрические характеристики (темновое сопротивление R_d , вольтовая чувствительность U_s) пленок PbS(I, Cr) измеряли на установке К.54.410 с источником излучения АЧТ 573 К при частоте модуляции излучения 800 Гц и облученности $1 \cdot 10^{-4}$ Вт/см².

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок PbS(I) и PbS(I, Cr) регистрировали в диапазоне приложенного напряжения от –10 до 10 В с шагом 100 мВ двухзондовым методом как в темноте, так и при освещенности 100 мВт/см² пучком света от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR, при температуре 298 К. Величину силы тока определяли источником-измерителем Keithley 2450.

Определение типа проводимости осажденных пленок PbS(I, Cr) осуществляли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Морфология и элементный состав

Зависимость толщины синтезированных в работе пленок сульфида свинца PbS(I, Cr) от содержания хлорида хрома в реакционной ванне при фиксированных концентрациях остальных компонентов носит немонотонный характер (рис. 1). Введение хлорида хрома до 0.004 моль/л приводит к росту толщины синтезированных пленок от ~ 485 нм для пленки без хрома PbS(I)

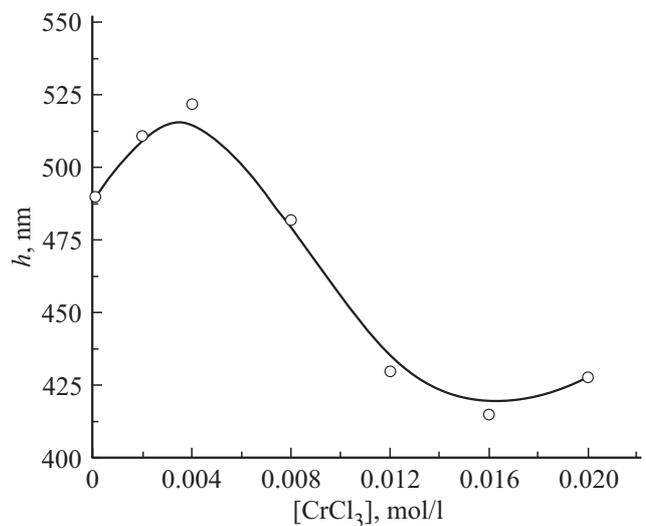


Рис. 1. Зависимость толщины пленок PbS(I) от концентрации хлорида хрома (III) в реакционной ванне.

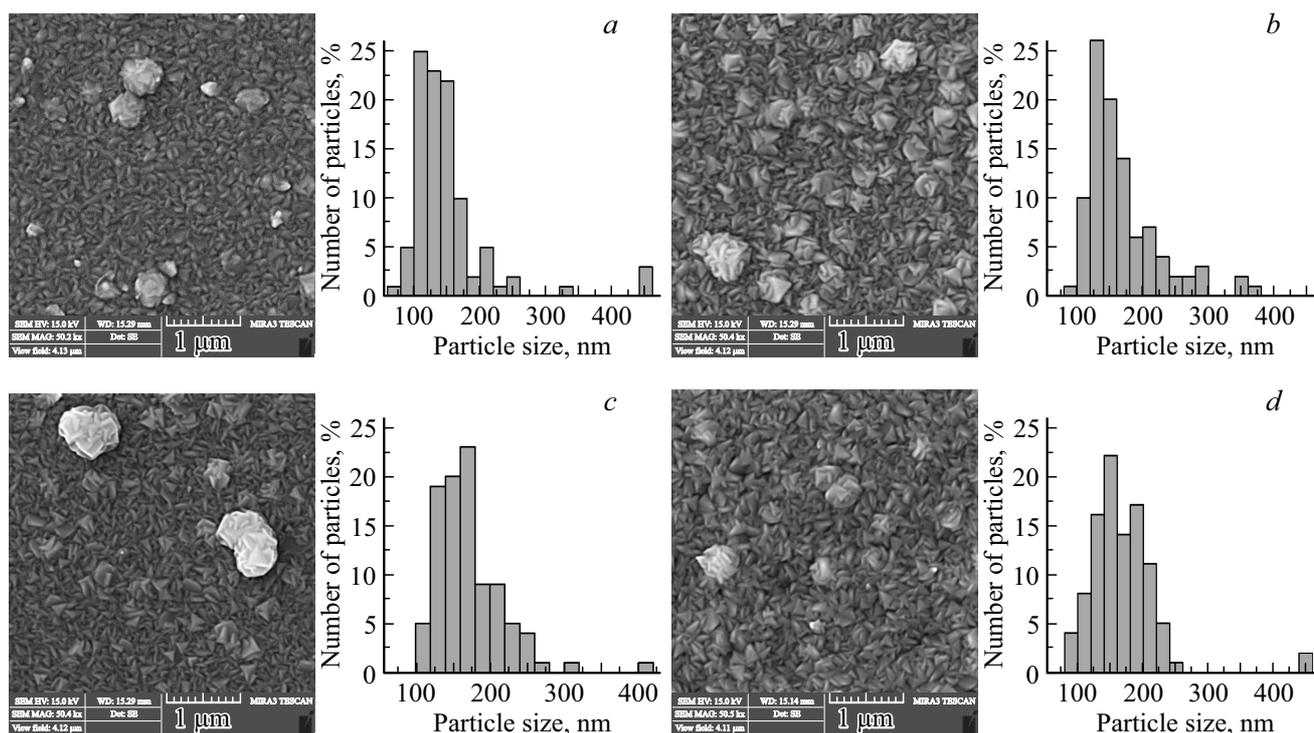


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок PbS(I, Cr), полученных из реакционной ванны с содержанием хлорида хрома (III), моль/л: 0.008 (a), 0.012 (b), 0.016 (c), 0.020 (d) и гистограммы распределения в них частиц по размерам.

до ~ 520 нм. Дальнейшее увеличение концентрации соли хрома в реакторе сопровождается монотонным снижением толщины полупроводникового слоя до ~ 420 нм, зафиксированной для пленки, осажденной в присутствии 0.016 моль/л, с последующим небольшим увеличением толщины для 0.02 моль/л CrCl₃. Наблюдаемое уменьшение толщины синтезированных пленок можно объяснить замедлением скорости превращения солей свинца в сульфид в присутствии соли переходного элемента в реакторе.

Первостепенными характеристиками тонкопленочных слоев являются размер и форма зерен на подложках, определяющих как структурные, так и функциональные свойства. Для их изучения была использована растровая электронная микроскопия. Электронно-микроскопические изображения синтезированных из реакционной ванны пленок PbS(I, Cr) при варьировании концентрации хлорида хрома от 0.008 до 0.020 моль/л с гистограммами распределения частиц по размерам приведены на рис. 2.

Пленка нелегированного сульфида свинца PbS состоит из хорошо ограниченных кристаллитов со средним размером ~ 200–300 нм [27], а введение иодида аммония приводит к формированию достаточно однородной микроструктуры с единичными глобулами размером до 1 мкм — PbS(I). Рассмотрим, как влияет введение в реакционную смесь хлорида хрома (III) в интервале от 0.008 до 0.020 моль/л в присутствии иодида аммония на средний размер кристаллитов, формирующих пленки, и на распределение ча-

стиц по размерам. Как видно из приведенных гистограмм, характер распределения формирующих пленки частиц по размерам для всех изученных слоев является мономодальным (рис. 2). Для синтезированных пленок PbS(I, Cr) преобладающими являются размеры частиц 100–150 (0.008 моль/л), 100–175 (0.012 моль/л), 125–175 (0.016 моль/л), 125–225 нм (0.02 моль/л), при их процентном содержании в слое ~ 70, 60, 65 и 77% соответственно. Доля нанодисперсий в структуре обсуждаемых пленок относительно невелика и составляет от 2 до 6%. Таким образом, видно, что в результате введения в реакционную смесь соли CrCl₃ происходит незначительный рост размера кристаллитов, формирующих пленки PbS(I, Cr), которые характеризуются довольно однородной структурой.

Проведенный энергодисперсионный локальный элементный анализ (EDX-анализ) показал, что в тонкопленочных слоях, легированных одновременно иодом и хромом PbS(I, Cr), содержится 47.74–48.02 ат% свинца и 48.82–50.32 ат% серы, т.е. существует незначительный избыток халькогена (табл. 1).

Нелегированная пленка PbS и легированная иодом PbS(I) содержат избыток свинца 50.1 и 49.8 ат% в сравнении с серой 49.9 и 48.3 ат% соответственно. В синтезированных пленках PbS(I, Cr) наблюдается незначительное повышение содержания иода до 1.98–2.11 ат% (0.008–0.016 моль/л) и снижение до 1.47 ат% (0.02 моль/л) по сравнению с пленкой PbS(I), в состав которой входило 1.9 ат% иода. EDX-анализом

Таблица 1. Элементный состав пленок PbS(I) и PbS(I)Cr

Элемент, ат%	[CrCl ₃], моль/л				
	0	0.008	0.012	0.016	0.020
Pb	49.8	47.97	48.02	47.98	47.74
S	48.3	50.05	49.83	48.82	50.32
I	1.9	1.98	2.11	2.11	1.47
Cr	—	—	0.62	1.08	0.47

в пленках PbS(I, Cr) локально обнаружен легирующий переходный элемент в количестве от 0.47 до 1.08 ат%. При этом обращает на себя внимание немонотонный характер содержания хрома в синтезированных пленках в зависимости от концентрации CrCl₃ в реакционной ванне: наибольшее содержание хрома обнаружено в пленке из реактора с 0.016 моль/л соответствующего хлорида. Возможной причиной отсутствия следов этого элемента в EDX-спектре пленки, полученной при добавке в реактор 0.008 моль/л CrCl₃, может быть невысокая чувствительность используемого метода.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что хром обнаруживается в пленках PbS(I, Cr) локально, начиная с 0.012 моль/л CrCl₃ в реакционной ванне, достигая максимального содержания металла-допанта при концентрации соли хрома (III), равной 0.016 моль/л, снижаясь более чем в 2 раза при 0.02 моль/л с одновременным уменьшением количества иода.

3.2. Кристаллическая структура

Экспериментальные рентгенограммы тонкопленочных слоев PbS и PbS(I), а также PbS(I, Cr), синтезированных из реакционных ванн, содержащих как иодид аммония, так и хлорид хрома CrCl₃ (0.012, 0.016 и 0.02 моль/л), показаны на рис. 3. Видно, что на всех рентгенограммах присутствуют только дифракционные отражения кубической фазы B1 (пространственная группа *Fm* $\bar{3}$ *m*), характерной сульфиду свинца, свидетельствуя об однофазности синтезированных пленок. Обращает на себя внимание изменение интенсивностей дифракционных отражений для пленки, легированной иодом PbS(I), по сравнению с PbS, наиболее заметное для двух первых плоскостей — (111) и (200). Таким образом, кристаллиты, формирующие нелегированную пленку PbS, направлены плоскостью (111)_{B1} параллельно подложке, а в пленке PbS(I) произошло изменение типа преимущественной ориентации зерен в плоскости подложки от (111)_{B1} к (200)_{B1}. Дополнительное введение переходного элемента (Cr) в структуру пленки PbS(I) вновь приводит к переориентации зерен, возвращая им кристаллографическую ориентацию плоскостью (111)_{B1}, свойственную исходной пленке PbS.

Уточнение структурных параметров всех синтезированных пленок из экспериментальных рентгенограмм проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда

с использованием программы Fullprof. Как видно из рис. 3, наблюдается согласие между экспериментальными и расчетными рентгенограммами всех синтезированных пленок PbS, PbS(I) и PbS(I, Cr), а для демонстрации уширения в качестве примера приведен рефлекс (422).

Структурные параметры обсуждаемых пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Cr), уточненные с учетом уширения экспериментальных рефлексов и наличия текстуры кристаллитов, формирующих пленки, представлены в табл. 2. Введение в реакционную ванну иодида аммония сопровождается увеличением периода решетки *a*_{B1} кубического сульфида свинца от 0.59334(4) нм для PbS до 0.59377(6) для PbS(I), объясняемое замещением

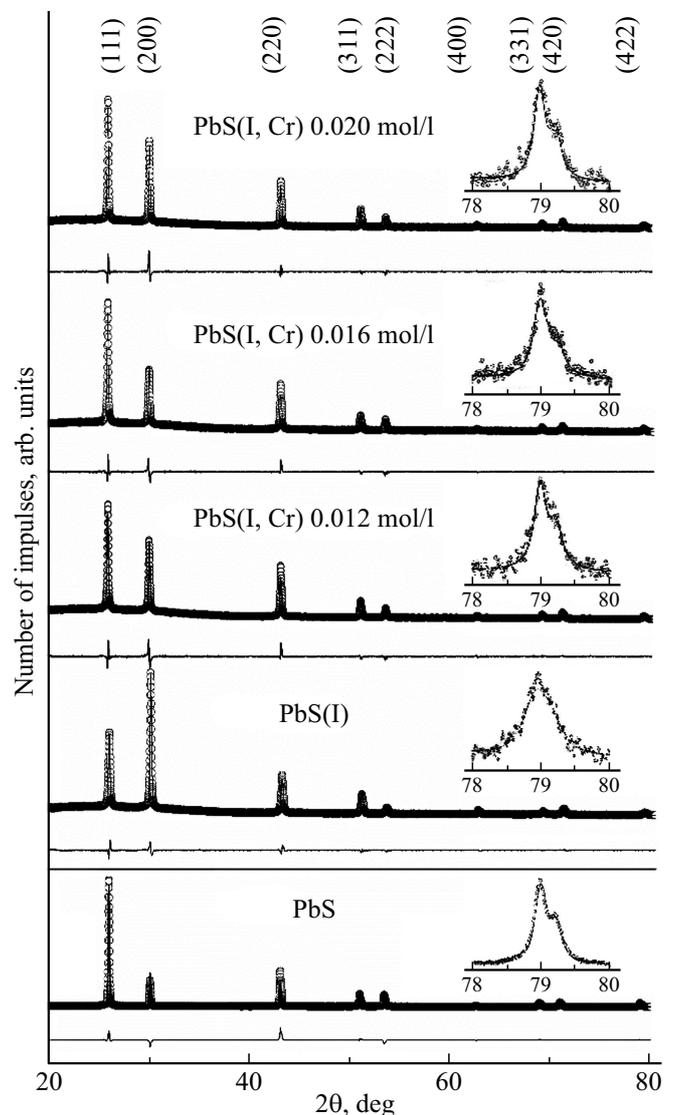


Рис. 3. Рентгенограммы пленок PbS, PbS(I) и PbS(I, Cr) с кубической (пространственная группа *Fm* $\bar{3}$ *m*) структурой типа B1, полученных из реакционных ванн, содержащих 0.012, 0.016 и 0.02 моль/л CrCl₃. Сплошная линия внизу соответствует разности между экспериментальными и расчетными рентгенограммами. Для демонстрации уширения в качестве примера приведен рефлекс (422).

Таблица 2. Параметр решетки a_{B1} , количество зерен с преимущественной ориентацией $(111)_{B1}$ или $(200)_{B1}$, параллельной плоскости подложки $T_{(111)}$ и $T_{(200)}$, микродеформации вдоль различных кристаллографических направлений $\Delta d/d$ и размер областей когерентного рассеяния ОКР (D) пленок PbS, PbS(I), PbS(I, Cr)

Пленка	PbS	PbS(I)	PbS(I, Cr)		
			0.012	0.016	0.020
[CrCl ₃], моль/л	—	—	0.012	0.016	0.020
a_{B1} , нм	0.59334(4)	0.59377(6)	0.59339(4)	0.59346(1)	0.59337(5)
$T_{(111)}$, %	48.9 ± 0.4	—	28.2 ± 0.3	36.4 ± 0.4	29.4 ± 0.3
$T_{(200)}$, %	—	29.2 ± 0.3	—	—	—
D , нм	130 ± 20	495 ± 20	146 ± 15	252 ± 25	447 ± 40
$\Delta d/d \cdot 10^{-4}$	0.8 ± 0.1	24.1 ± 5	7.6 ± 0.6	11.2 ± 1	11.9 ± 0.9

ионов серы S^{2-} радиусом 0.182 нм более крупными иодид-ионами I^- (0.220 нм) в кристаллической решетке сульфида свинца, либо внедрением 1.9 ат% иода в междоузлия.

Дополнительное введение 0.012 моль/л хлорида хрома в реактор приводит вначале к уменьшению периода кристаллической решетки PbS(I, Cr) до 0.59339(4) нм по сравнению с параметром a_{B1} пленки PbS(I), обусловленное тем, что ионы Cr^{3+} (0.065 нм) замещают небольшое количество более крупных ионов свинца Pb^{2+} (0.119 нм). При повышении концентрации хлорида хрома до 0.016 моль/л, вероятно, создаются условия не только для замещения небольшого количества ионов свинца Pb^{2+} ионами Cr^{3+} , но и внедрения его в кристаллическую решетку PbS, что приводит к увеличению периода кристаллической решетки до 0.59346(1) нм. Однако при максимальной концентрации соли хрома (0.020 моль/л) в реакторе образуется пленка PbS(I, Cr) с меньшим периодом кристаллической решетки $a_{B1} = 0.59336(5)$ нм. Это можно объяснить снижением в пленке содержания иода с 2.11 до 1.47 ат% и хрома с 1.08 до 0.47 ат%. Немонотонный характер изменения параметров решетки может быть связан с конкуренцией нескольких механизмов вхождения легирующих элементов в структуру полученных пленок PbS(I, Cr): замещение ионов серы ионами иода, замещение ионов свинца ионами хрома (III), а также возможное вхождение иода и хрома в междоузлия с формированием вакансий в соответствующих подрешетках.

Как уже отмечалось, легирование пленки PbS иодом приводит к изменению типа преимущественной ориентации зерен и уменьшению степени текстурированности с 48.9 ± 0.4 до 29.2 ± 0.3% (табл. 2). Дополнительное введение переходного элемента в структуру пленки PbS(I, Cr) возвращает кристаллографическую ориентацию зернам исходной пленки, что наглядно видно по коэффициенту их текстурированности, приведенному в табл. 2. При этом доля кристаллитов, упорядоченных плоскостью $(111)_{B1}$ вдоль плоскости пленки PbS(I, Cr), незначительно отличается от доли кристаллитов с ориентацией $(200)_{B1}$ в пленке PbS(I), составляя 28.2 ± 0.3% (0.012 моль/л) и 29.4 ± 0.3% (0.02 моль/л). Максимальная текстурированность $T_{(111)}$, равная 36.4%, установ-

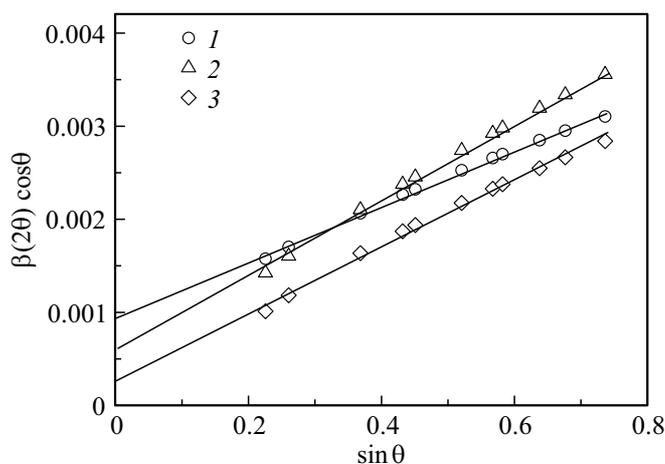


Рис. 4. Зависимость уширения $\beta \cdot (2\theta) \cos \theta$ дифракционных отражений от $\sin \theta$ для пленок PbS(I, Cr) с содержанием хлорида хрома (III), моль/л: 0.012 (1), 0.016 (2), 0.020 (3) и ее линейная аппроксимация

лена в тонкопленочном слое PbS(I, Cr), содержащем максимальную концентрацию ионов хрома (1.08 ат%).

Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение рефлексов рентгеновской дифракции и оценка среднего размера областей когерентного рассеяния, принимаемого как средний размер частиц, выполнено экстраполяционным методом Вильямсона–Холла по зависимости приведенного уширения $\beta(2\theta) \cos \theta$ от $\sin \theta$ (рис. 4).

Расчеты показали, что введение примеси любой природы (иод, хром либо их совместное присутствие в пленке) приводит к увеличению ОКР. Размеры ОКР (D), из которых сформированы пленки PbS и PbS(I), равны 130 ± 20 и 495 ± 20 нм соответственно. Оцененный по уширению дифракционных отражений средний размер частиц в пленках PbS(I, Cr) равен 146 ± 15, 252 ± 25 и 447 ± 40 нм при содержании $CrCl_3$ в реакционной ванне от 0.012, 0.016 и 0.02 моль/л соответственно. Следует отметить, что результаты оценки среднего размера частиц в пленках PbS(I, Cr) методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии удовлетворительно согласо-

ются между собой, за исключением пленки, полученной из реакционной ванны с содержанием 0.02 моль/л CrCl₃. Следует заметить, что зерна, превышающие 100 нм, дополнительно могут быть разбиты на блоки или области когерентного рассеяния ОКР, размер которых определен из уширения рефлексов, он, как правило, не совпадает с размером зерен, полученным из данных электронной микроскопии.

Хорошо известно, что введение в решетку любых типов дефектов приводит к возникновению микронапряжений в объеме материала. Их природа достаточно сложна, в частности, при одновременном легировании иодом и хромом пленок сульфида свинца микронапряжения в них растут, проходя через максимум $((11 \pm 1) \cdot 10^{-4})$ при 0.016 моль/л CrCl₃ в реакционной ванне. Однако они существенно ниже, чем у пленки PbS(I) $((25 \pm 5) \cdot 10^{-4})$, и почти на порядок выше, чем микронапряжения, возникающие в нелегированном слое PbS и составившие $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$.

3.3. Оптические свойства

На рис. 5, *a* показаны спектры поглощения пленок PbS(I) и PbS(I, Cr), полученные из реакционных ванн, содержащих 0.012, 0.016 и 0.20 моль/л CrCl₃. Видно, что введение хрома приводит к существенному изменению спектра поглощения: наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при ~ 0.35 эВ без существенного изменения ее положения, а полоса поглощения с максимумом при ~ 0.7 эВ сдвигается в высокоэнергетическую область на ~ 0.2 эВ. Ранее в работе [27] нами было показано, что интенсивная полоса поглощения на краю фундаментального поглощения в пленке PbS(I) связана с присутствием ионов иода, однако в отличие от пленки, полученной в настоящей работе, максимум этой полосы наблюдался при ~ 0.5 эВ. Такое различие связано с более высоким содержанием иода в пленке PbS(I) по сравнению с такой же пленкой в [27].

Зависимость интенсивности полосы поглощения при 0.35 эВ от содержания соли хрома в реакторе носит немонотонный характер: наибольшая интенсивность наблюдается для пленки, осажденной из ванны, содержащей 0.016 моль/л хлорида хрома. Уменьшение интенсивности данной полосы для пленки с 0.02 моль/л CrCl₃ согласуется с уменьшением содержания хрома, определенного при элементном EDX анализе, и с немонотонным характером изменения параметров решетки.

Для определения ширины запрещенной зоны E_g полученных пленок PbS(I) и PbS(I, Cr) спектры поглощения были построены в координатах $(\alpha E)^2 \sim E$ (рис. 5, *b*). Экстраполяция линейного участка на ось абсцисс позволяет определить величину E_g . Для пленки PbS(I) значение ширины запрещенной зоны составляет 0.56 эВ. Введение соли хрома в реакционную смесь приводит к увеличению E_g до 0.75, 0.76 и 0.72 эВ для пленок PbS(I, Cr), осажденных в присутствии 0.012, 0.016 и 0.02 моль/л хлорида хрома. Видно, что, так же как и

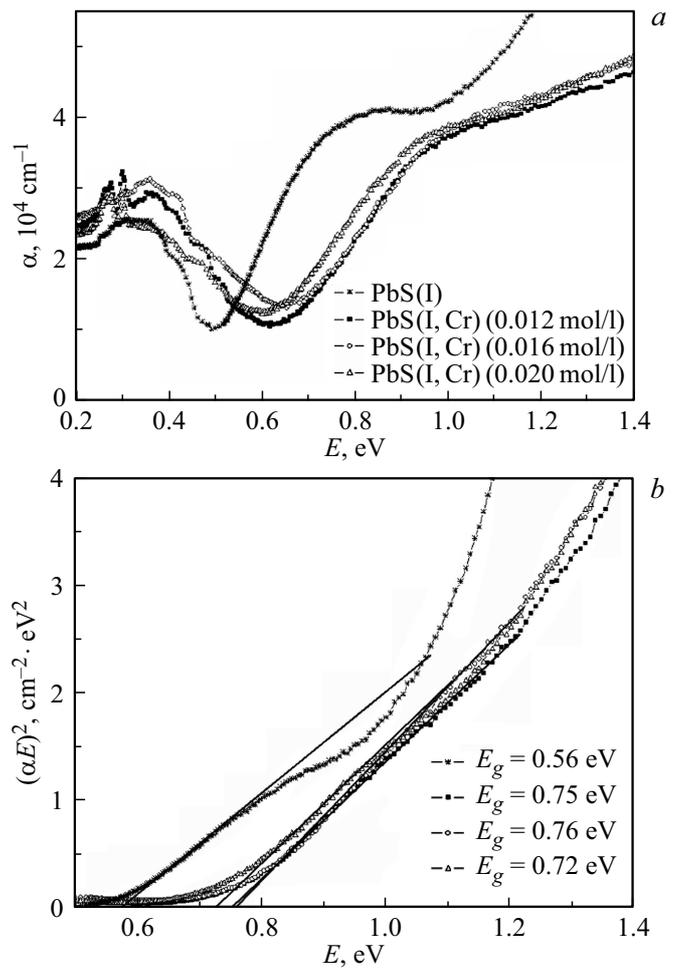


Рис. 5. Спектры поглощения пленок PbS(I) и PbS(I, Cr), синтезированных из реакционных ванн, содержащих 0.012, 0.016 и 0.20 моль/л CrCl₃ (*a*), и спектры поглощения тех же пленок, построенные в координатах $(\alpha E)^2 \sim E$ (*b*).

примесная полоса поглощения при 0.35 эВ, ширина запрещенной зоны меняется немонотонно, и максимальное значение наблюдается для пленки с 0.016 моль/л CrCl₃ в реакторе.

3.4. Электрофизические свойства

Электрофизические свойства пленок сульфида свинца определяются физико-химической природой и концентрацией металла-допанта, изменением элементного состава и морфологии тонкопленочных слоев, а также особенностями участия легирующего элемента в механизме фотопроводимости. Здесь имеются в виду как взаимодействия между поверхностными включениями хрома с атомами кристаллической решетки PbS, так и изменения в зонной структуре полупроводникового материала.

Основными параметрами, количественно описывающими фоточувствительные свойства полупроводниковых

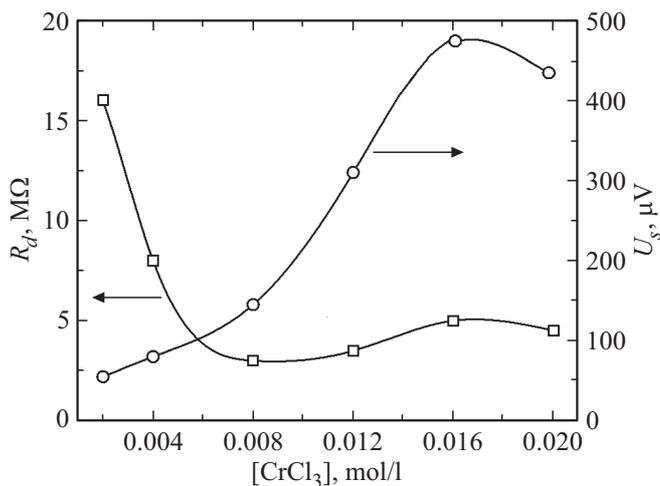


Рис. 6. Изменение темнового сопротивления и вольтовой чувствительности «чипов» 5×5 мм на основе пленок PbS(I, Cr) от концентрации CrCl_3 в реакционной ванне.

пленок PbS(I, Cr), являются вольтовая чувствительность U_s и темновое сопротивление R_d , зависимости которых от концентрации хлорида хрома (III) в реакционной ванне приведены на рис. 6. Следует отметить, что нелегированные слои PbS n -типа проводимости характеризуются практическим отсутствием фоточувствительности [37]. Легирование иодом пленок сульфида свинца сопровождается инверсией типа проводимости от электронного к дырочному ($n \rightarrow p$). Электроотрицательный иод, являясь акцепторной примесью, образует «ловушки» для электронов в сульфиде свинца, повышая концентрацию дырок, что приводит к возникновению фоточувствительности до 30 мкВ и снижению темнового сопротивления слоев PbS(I) p -типа проводимости до 2.2 МОм. Все пленки, полученные в присутствии соли хрома PbS(I, Cr), сохранили p -тип проводимости.

Как отмечается в [31], трехзарядный ион хром Cr^{3+} для PbS является типичным примером акцепторной примеси. Поэтому легирующая примесь в виде трехвалентного хрома, как показали наши исследования, оказала значительное влияние на электрофизические свойства пленок сульфида свинца. Зависимость вольтовой чувствительности пленок PbS(I, Cr) от содержания соли хрома (III) в реакционной ванне, как видно из рис. 7, носит экстремальный характер. Повышение концентрации CrCl_3 в реакционной смеси от 0.002 до 0.008 моль/л приводит к росту вольтовой чувствительности от 50 до 150 мкВ и одновременному снижению темнового сопротивления пленок PbS(I, Cr) от 16 до ~ 2.6 МОм, т.е. в 6.2 раза. Это, вероятно, связано с включением металла-допанта в поверхностный слой исследуемого полупроводникового соединения в аналитически неопределяемых концентрациях, усиливающего акцепторное состояние.

Воздействие хрома в этом случае можно объяснить либо побочным влиянием за счет формирования элект-

тронных ловушек на поверхности пленки с образованием p -типа проводимости, либо его меньшим удельным сопротивлением ($0.027 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$) по сравнению со свинцом ($0.22 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$). Подобный эффект наблюдали авторы публикации [31]. Дальнейшее повышение концентрации соли хрома в реакторе до 0.012 и 0.016 моль/л сопровождается ростом вольтовой чувствительности до 310 и 475 мкВ соответственно. Эта тенденция может быть связана с внедрением хрома в пленку в количестве 0.62 и 1.01 ат%. При максимальной концентрации хлорида хрома в реакционной смеси (0.02 моль/л) наблюдается незначительное уменьшение вольтовой чувствительности, обусловленное, вероятно, снижением содержания хрома в пленке до 0.47 ат%.

Вольт-амперные характеристики исследованных пленок PbS(I) и PbS(I, Cr), являющиеся важнейшим параметром силовых полупроводниковых приборов, демонстрируют линейную симметричную зависимость между приложенным напряжением и результирующим электри-

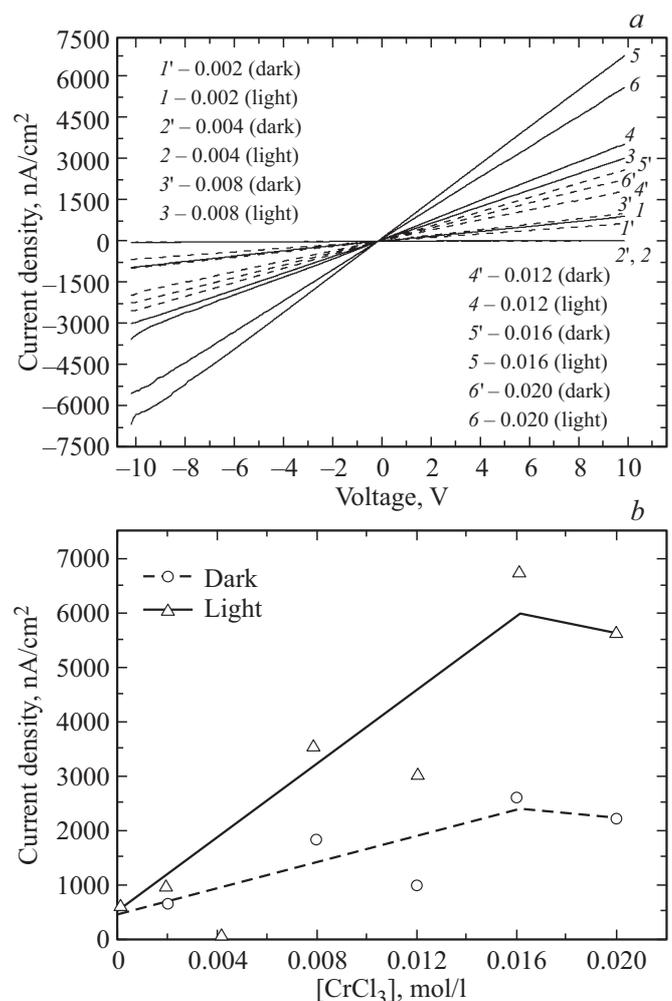


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики пленок PbS(I, Cr) (a) и изменения величины светового и темнового токов от концентрации хлорида хрома в реакционной смеси (b). Приложенное напряжение $U = 10$ В.

ческим током (рис. 7, а). Причиной такого поведения может быть то, что при низких напряженностях электрического поля основное падение напряжения происходит на межкристаллитной прослойке, так как ее сопротивление преобладает над сопротивлением инверсного канала.

На ВАХ видно увеличение силы тока при освещении поверхности обсуждаемых пленок, обусловленное ростом концентрации носителей заряда (дырок), что приводит к возрастанию фотопроводящих свойств. Наименьшим отношением светового тока к темновому обладают слои на основе допированного иодом сульфида свинца PbS(I).

Введение соли хрома (III) от 0.002 до 0.016 моль/л в реакционную ванну при фиксированной концентрации иодида аммония сопровождается ростом отношения $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ в ~ 3 раза (рис. 7, б). Это обусловлено генерацией носителей заряда при освещении полупроводника за счет явления фотопроводимости [38]. Введенная добавка изменяет в полупроводниковой пленке концентрацию носителей, приближая ее к оптимальной для фоточувствительного сульфида свинца [39,40], двумя путями. Во-первых, это межзонная биполярная генерация пары электрон–пазон, которая происходит вследствие возбуждения собственных атомов полупроводника с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Во-вторых, это монополярная ионизация донорной примеси, в частности атомов хрома, с переходом электронов с их уровней в зону проводимости или ионизация атомов полупроводника с переходом валентных электронов к катионам акцепторной примеси. Это — примесное возбуждение. До конца не ясен механизм вхождения примесей в кристаллическую решетку сульфида свинца, тип, концентрация и зарядовое состояние собственных и примесных дефектов, особенности их взаимодействия между собой и ближайшим атомным окружением в кристалле.

4. Заключение

Изучены пленки сульфида свинца с одновременным легированием иодом и хромом (III), синтезированные химическим осаждением из реакционных ванн, содержащих 0.15 моль/л NH₄I и от 0.002 до 0.02 моль/л CrCl₃. Показано, что введение в реакционную смесь соли хрома не изменяет кубическую кристаллическую структуру сульфида свинца и не оказывает существенного влияния на морфологию пленок со средним размером кристаллитов от ~ 100 до ~ 225 нм при их мономодальном распределении.

Изменения структурных характеристик (параметров решетки, деформации и степени текстурированности пленок), ширины запрещенной зоны, которая меняется на ~ 0.16 – 0.20 эВ по сравнению с PbS(I), а также фотоэлектрических и электрических свойств носят экстремальный характер: наибольшие изменения наблюдаются для пленки, осажденной из реакционной ванны,

содержащей 0.016 моль/л CrCl₃. Такой характер изменений коррелирует с данными элементного анализа, демонстрирующими немонотонный характер вхождения хрома в состав синтезированных пленок. Таким образом, концентрацию хлорида хрома, равную 0.016 моль/л, можно назвать „критической“.

Учитывая то, что на явлении фотоэффекта основано действие различных фотоэлектронных приборов, получивших разнообразные применения во многих областях науки и техники, тонкопленочные слои PbS(I, Cr) можно рекомендовать для применения в фотоэлементах, фотоэлектронных умножителях, электронно-оптических преобразователях, фотокатодах и др.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006, грантов РФФИ № 20-48-660041р_а и 18-29-11051мк в рамках государственного задания Министерства образования и науки (тема „Поток“ № АААА-А18-118020190112-8 и „Спин“ № АААА-А18-118020290104-2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Bai, D. Kumar, S. Chaudhary, D.K. Pandya. Acta Mater., **11**, 131 (2017).
- [2] M. Kord, K. Hedayati, M. Farhadi. Main Group Metal Chem., **40** (1), 35 (2017).
- [3] S. Rex Rosario, I. Kulandaisamy, A.M.S. Arulanantham, K. Deva, Arun Kumar, S. Valanarasu, Mohd Shkir, A. Kathalingam, S. AlFaify. Mater. Res. Express, **6**, 056416 (2019).
- [4] F. Göde, E. Güneri, F.M. Emen, V. Emir Kafadar, S. Ünlü. J. Luminesc., **147**, 41 (2014).
- [5] Yesica B. Castillo-Sanchez, Luis A. Gonzalez. Mater. Sci. Semicond. Process., **121**, 105405 (2021).
- [6] K. Hedayati, D. Ghanbari, M. Kord, M. Goodarzi. J. Mater. Sci.: Mater. Electro n., **32**, 37 (2021).
- [7] K. Paulraj, S. Ramaswamy, N. Chidambaram, H. Algarni, Mohd Shkir, S. AlFaify. Superlat. Microstr., **148**, 106723 (2020).
- [8] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. Журн. аналитической химии, **56** (8), 846 (2001).
- [9] B.P. Singh, R. Kumar, A. Kumar, R.C. Tyagi. Mater. Res. Express, **2** (10), 106401 (2015).
- [10] H.P. Mitesh, K.C. Tapas, K.P. Vaibhav, T. Shripathi, U. Deshpande, N.P. Lalla. RSC Adv., **7**, 4422 (2017).
- [11] S. Kumar, T.P. Sharma, M. Zulféqar, M. Husain. Physica B: Condens. Matter, **325**, **8** (2003).
- [12] W. Han, L.-Y. Cao, J.-F. Huang, J.-P. Wu. Mater. Technol., **24**, 217 (2009).
- [13] C. Rajashree, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam. Int. J. Chem. Techn. Res., **6**, 347 (2014).
- [14] Y. Gülen. Acta Phys. Polon. A, **126**, 763 (2014).

- [15] B. Touati, A. Gassoumi, N.K. Turki. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **28**, 18387 (2017).
- [16] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент* (Екатеринбург, УрО РАН, 2006).
- [17] M. Chavez Portillo, X. Mathew, H. Santiesteban Juarez, M. Pacio Castillo, A. Cortes Santiago, O. Portillo Moreno. *Superlat. Microstr.*, **109**, 423 (2017).
- [18] G. Abdelaziz, A. Safia, K. Najoua. *J. Molec. Struct.*, **1116**, 67 (2016).
- [19] E. Yücel, Y. Yücel. *Optik*, **142**, 82 (2017).
- [20] E. Yücel, Y. Yücel. *Ceram. Int.*, **43**, 407413 (2017).
- [21] O.P. Moreno, R.G. Perez, M.C. Portillo, L.C. Lima, G.H. Tellez, E.R. Rosas. *Optik*, **127**, 10273 (2016).
- [22] B. Touati, A.S. Gassoumi, N.K. Alfaify. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **34**, 82 (2015).
- [23] R. Palomino-Merino, O. Portillo-Moreno, L.R.G. Perez, M. de Icaza-Herrera, V.M. Castano. *J. Nanomater.*, **7**, 1 (2013).
- [24] R.S.S. Saravanan, M. Meena, D. Pukazhselvan, C.K. Mahadevan. *J. Alloys Compd.*, **627**, 69 (2015).
- [25] B.K. Patel, S. Rath, S.N. Sarangi, S.N. Sahu. *Appl. Phys. A*, **86** (4), 447 (2007).
- [26] Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. *ФТП*, **53** (2), 174 (2019).
- [27] Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Е.Э. Лекомцева, П.С. Богатова, В.Ф. Марков. *ФТП*, **54** (10), 1041 (2020).
- [28] M. Ahmed, M. Rabia, M. Shaban. *RSC Adv.*, **10**, 14458 (2020).
- [29] S. Mohamed, M.A. Ashour, E. Abdel-Rahman, H. Hany. *Microporous Mesoporous Mater.*, **198**, 115 (2014).
- [30] В.А. Голенищев-Кутузов, А.М. Сеницин, В.А. Уланов. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **81** (3), 292 (2017).
- [31] H. Jiabin, L. Wei, W. Teng. *Coatings*, **9** (6), 376 (2019).
- [32] Yi-Lin Lu, S. Dong, B. Zhou, S. Dai, H. Zhao, P. Wu. *Mater. Sci. Eng. B*, **228**, 1 (2018).
- [33] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (2), 65 (1969).
- [34] D.L. Bush, J.E. Post. *Rev. Mineralogy*, **20**, 369 (1990).
- [35] J. Rodrigues-Carvajal. *Physica B*, **192**, 55 (1993).
- [36] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Metallurgica*, **1**, 22 (1953).
- [37] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.В. Шнайдер, М.П. Мионов, В.Ф. Дьяков. *Перспективные матер.*, **3**, 28 (2008).
- [38] V.P. Zlomanov, T.A. Kuznetsova, S.G. Dorofeev, V.D. Volodin, O.I. Tananaeva. *Crystallography Reports*, **47**, 128 (2002).
- [39] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. *ФТП*, **18**, 359 (1984).
- [40] Е. Патли. *Сульфид селенид и теллурид свинца* (Материалы, используемые в полупроводниковых приборах), пер. с англ. (М., Мир, 1968).

Редактор Г.А. Оганесян

Structural and electrophysical properties of PbS films doped with Cr³⁺ during chemical deposition

L.N. Maskaeva^{1,2}, E.V. Mostovshchikova³,
V.I. Voronin³, A.V. Pozdin¹, I.O. Selyanin⁴,
I.A. Anokhina⁵, V.F. Markov^{1,2}

¹ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 620002 Yekaterinburg, Russia

² Ural Institute of State Fire Service, Emergency Ministry of Russia, 620062 Yekaterinburg, Russia

³ Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 620108 Yekaterinburg, Russia

⁴ Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620108 Yekaterinburg, Russia

⁵ The Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620137 Yekaterinburg, Russia

Abstract The evolution of morphology, composition, structural characteristics (lattice constant, microstrains, texturing), optical and photoelectric properties of the lead sulfide films obtained by chemical bath deposition in the presence of ammonium iodide and chromium (III) chloride at a concentration of up to 0.02 mol/l has been studied. According to the data of elemental EDX analysis, the chromium content in the PbS(I, Cr) films has a nonmonotonic dependence on the concentration of CrCl₃, and the largest amount of chromium (III) is 1.08 at%. The particle size distribution is monomodal, and the average size of the particles forming the films varies from ~ 100 to ~ 225 nm with a content of 2–6% of large nanoparticles. The introduction of NH₄I and CrCl₃ into the reaction bath preserves the cubic B1 structure of lead sulfide and leads to an increase in the band gap E_g by 0.16–0.20 eV, a decrease in the dark resistance R_d , and an increase in the voltage sensitivity U_s . The dependences of E_g and U_s on the concentration of chromium salt in the reaction bath have an extreme character with a maximum at 0.016 mol/l of CrCl₃, which is associated with the nonmonotonic incorporation of chromium into the PbS lattice. The results of studies of the current-voltage characteristics of thin-film PbS(I) and PbS(I, Cr) layers are in good agreement with the results of the structural, optical, and photosensitive properties.