

13  
**Влияние материала подложки на структуру, топологию, состав, оптические и механические свойства химически осажденных пленок PbS**

© Л.Н. Маскаева,<sup>1,2</sup> А.В. Поздин,<sup>1</sup> В.Ф. Марков,<sup>1,2</sup> Е.В. Мостовщикова,<sup>3</sup> В.И. Воронин,<sup>3</sup> П.Н. Мушников,<sup>4</sup> А.Ю. Павлова<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России, 620062 Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620066 Екатеринбург, Россия  
e-mail: andrej.pozdin@yandex.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 12 сентября 2024 г.

Принято к публикации 12 сентября 2024 г.

Представлены результаты комплексных исследований методами рентгеновской дифракции, электронной и атомно-силовой микроскопии влияния материала подложки на структуру, состав, топологию и оптические свойства химически осажденных пленок сульфида свинца с оценкой механических напряжений, возникающих в объеме слоя и на границе „пленка–подложка“. Установлено, что формирование пленок на подложках из плавленного кварца и синтетического сапфира происходит из кристаллитов с преимущественной кристаллографической ориентацией (111), а на подложках из фотостекла и предметного стекла — из кристаллитов как с ориентацией (111), так и (220). Обсуждено влияние предварительного травления подложек в HF на топологию поверхности и особенности зародышеобразования пленок PbS. Сделан вывод о том, что рельеф поверхности пленок сульфида свинца не повторяет рельеф подложек. С использованием фрактального формализма показано, что формирование пленок PbS на всех исследуемых подложках описывается моделью ассоциации частиц по типу кластер-частица в трехмерном пространстве. Выявлена корреляция между количеством наночастиц в слое PbS и шириной запрещенной зоны материала. Установлено увеличение величины сжимающих напряжений на интерфейсе „пленка–подложка“ в пределах от  $-53.9$  до  $-318.6$  кН/м<sup>2</sup> в ряду предметное стекло–фотостекло–сапфир–кварц.

**Ключевые слова:** химическое осаждение, тонкие пленки, сульфид свинца, материал подложки, морфология, кристаллическая структура, механические напряжения.

DOI: 10.61011/JTF.2024.11.59110.39-24

## Введение

Тонкие пленки сульфида свинца, осажденные с использованием различных физико-химических технологий на специально предназначенные для этого подложки, нашли широкое применение для создания высокочувствительных фотодетекторов и фотоприемных устройств видимого и ближнего ИК-диапазона спектра ( $0.4\text{--}3.2\ \mu\text{m}$ ) [1–4]. Они также являются перспективным материалом для создания преобразователей солнечного излучения с высоким коэффициентом полезного действия [5], термоэлектрических элементов [6], оптических переключателей [7], анализаторов компонентов газовых сред [8,9], биосенсоров и микробиологических меток [10].

Очевидно, что системе „пленка–подложка“ присуща тесная взаимосвязь, в результате которой рассмотрение структуры, морфологии, полупроводниковых и

функциональных свойств осаждаемых пленок в отрыве от подложки является малоперспективным. При этом свое влияние будет оказывать как состав и структура материала подложки, так и состояние ее поверхности. К важным факторам, определяющим эту взаимосвязь, следует отнести степень шероховатости поверхности подложки, ее химическую активность (или инертность) к материалу пленки и используемым для подготовки реагентам, механическую прочность, теплопроводность и температуростойкость, различия температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки, диэлектрические и изоляционные свойства и др. В технологической практике, исходя из назначения пленок, в качестве подложечных материалов наиболее широко используют аморфные силикатные, боросиликатные, бесщелочные и кварцевые стекла, синтетический сапфир, ситаллы, керамику. Важно отметить, что исследователи, как правило, отдают предпочтение химическому осажде-

нию пленок PbS из водных растворов (chemical bath deposition — CBD), представляющему собой простой, экономичный и промышленно масштабируемый способ изготовления высококачественных полупроводниковых слоев без необходимости использования высоких температур и глубокого вакуума [11–14].

В работах [15,16] проанализирована информация о влиянии материала подложки (Si, Ge, GaAs, HfO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на морфологию, кристаллическую структуру, электронное строение и оптические свойства пленок PbS. Несовпадение сопрягаемых кристаллических решеток подложки и пленки, а также различие в их температурных коэффициентах линейного расширения во многом определяет прочность сцепления пленки и возникающие при этом механические напряжения как в объеме, так и на межфазной границе „пленка–подложка“ [17]. Полученные сведения отрывочны, и характеризуют лишь отдельные стороны влияния подложки на свойства осаждаемых слоев. Что касается пленок PbS, то наиболее широко используемыми для их химического осаждения являются оптически прозрачные подложки на основе стекла [11,12,14,18,19], плавленого кварца [20–22] и синтетического сапфира [23]. Выбор материала подложки обусловлен как экономическими причинами (предметное стекло, фотостекло), так и поиском оптимального варианта для решения конкретной задачи, базирующейся на понимании влияния материала подложки на функциональные свойства производимых изделий. Применение кварца и сапфира в качестве подложек связано с их термической и химической устойчивостью, оптической прозрачностью в диапазонах (0.25–2.8) и (0.17–5.5)  $\mu\text{m}$  соответственно [24,25], высокими изолирующими свойствами (удельное сопротивление  $10^{11}$ – $10^{15}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  [26,27]), а также очень низкой паразитной емкостью, обеспечивающей быстрое действие разработанных приборов [28]. Дополнительным преимуществом синтетического сапфира является относительно высокая теплопроводность ( $\sim 23$ – $25$   $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [29]), обеспечивающая отведение тепла от оптических элементов прибора, работающих при высоких тепловых нагрузках.

Учитывая несомненный вклад работ [13,30] в развитие метода химического осаждения полупроводниковых пленок, отметим, что информация, касающаяся влияния подложек на морфологию и структурные характеристики химически осажденных пленок PbS, в них достаточно скудна, а сведения о возникающих механических напряжениях на границах между пленкой и подложкой крайне ограничены, хотя этот вопрос весьма актуален в связи с созданием функциональных устройств для гелиоэнергетики, сенсорики, опто- и наноэлектроники. До настоящего времени отсутствуют сравнительные исследования, посвященные этой проблеме, в частности, комплексной оценке влияния используемой подложки на состав, топологию, кристаллическую структуру и функциональные свойства пленок PbS. Перечисленное выше многообразие влияющих факторов не позволяет априори

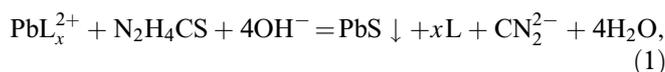
предсказать образование тех или иных морфологических структур пленок, а также характер изменения их полупроводниковых свойств.

В свете изложенного настоящая работа посвящена установлению влияния характеристик используемых подложек на структурные и морфологические особенности, а также на оптические свойства химически осажденных пленок PbS с оценкой механических напряжений в их объеме и на границе „пленка–подложка“.

## 1. Экспериментальная часть

Тонкие пленки PbS получали химическим осаждением из аммиачно-цитратных водных растворов, содержащих ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и тиомочевину  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  в соотношении 0.07:0.5:7:1 [8,12]. Осаждение пленок проводили в течение 90 min при 353 K в термостате марки ТС-ТБ-10 в герметичных реакторах из молибденового стекла. Точность поддержания температуры синтеза составляла  $\pm 0.1^\circ$ .

В основе образования пленок сульфида свинца при химическом осаждении в щелочной среде лежит реакция:



где L — лиганд для ионов свинца.

В качестве подложек в настоящей работе использовали плавленый кварц — изотропное однокомпонентное соединение, состоящее из SiO<sub>2</sub>; предметное стекло (72.2% SiO<sub>2</sub>, 14.3% Na<sub>2</sub>O; 1.2% K<sub>2</sub>O, 6.4% CaO, 4.3% MgO, 1.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.03% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3% SO<sub>3</sub>); фотостекло (72.5% SiO<sub>2</sub>, 13.4% Na<sub>2</sub>O; 0.5% K<sub>2</sub>O, 8.0% CaO, 3.5% MgO, 1.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5% SO<sub>3</sub>) и синтетический сапфир (99.9% из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), тип кристаллической решетки которого принадлежит гексагональной сингонии 3m с параметрами  $a = 4.758 \text{ \AA}$ ;  $c = 12.991 \text{ \AA}$ .

Перед химическим осаждением пленок для получения хорошей адгезии к используемым подложкам проводили обработку их поверхности, включающую выдержку в разбавленном растворе фтористоводородной кислоты HF (1:20) при комнатной температуре в течение 5 s, затем в хромовой смеси ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ) при 333 K в течение 20 min. После каждой операции проводили тщательную промывку подложек теплой дистиллированной водой.

Толщину полученных пленок оценивали методом интерференционной микроскопии на микроинтерферометре Линника МИИ-4М. Определенная таким образом толщина пленок сульфида свинца PbS, осажденных на исследуемые подложки, составила  $(450\text{--}485) \pm 20 \text{ nm}$ .

Фазовый и структурный анализ синтезированных тонких пленок PbS проводили методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония) с медным анодом  $\text{CuK}_\alpha$  в интервале углов  $2\theta = 20\text{--}120^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и временем сканирования 10 s в точке. Для описания экспериментальных

рентгенограмм использовали полнопрофильный анализ Ритвельда [31], реализованный в программе FullProf Suite [32]. При расчетах предварительно было проведено уточнение масштабного фактора, смещения нуля спектра, отклонение от плоскости рассеяния и теплового фактора Дэбая–Валлера, а для описания фона рентгенограмм использовали полином Чебышева [33].

Величина средних внутренних микронапряжений ( $S$ ), возникающих в результате деформации кристаллической решетки пленок PbS, была оценена по формуле [34]:

$$S = [(a_0 - a)/a_0] \cdot E_{\text{PbS}}/2\nu_{\text{PbS}}, \quad (2)$$

где  $a_0$  — параметр кристаллической решетки крупнокристаллического PbS, равный 0.5936 nm;  $a$  — параметр кристаллической решетки пленки PbS, полученной в работе; модуль Юнга  $E_{\text{PbS}} = 70.2 \text{ GPa}$  [35], коэффициент Пуассона  $\nu_{\text{PbS}} = 0.28$  [35].

Морфологию поверхности и элементный состав пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan Vega 4 LMS с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) Oxford Xplores EDS–AZtecOne. Размер частиц определяли с помощью программного обеспечения Measurert.

Исследование топологии и рельефа поверхности подложек и пленок проводили с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия), зондов NSG01 (НТ-МДТ, Россия) радиусом закругления не более 20 nm. При этом величина амплитуды колебаний кантилевера составляла 40–60% от амплитуды свободных колебаний и удовлетворяла условию совпадения фазовых кривых подвода–отвода в этой рабочей точке. Сканирование поверхности производили с разрешением не менее  $512 \times 512$  точек при строчной частоте развертки 1 Hz.

Определение фрактальной размерности изучаемых пленок PbS было проведено путем компьютерной обработки АСМ изображений в программе Gwyddion-2.55 с использованием методов подсчета кубов  $D_c$  и триангуляции  $D_t$  [36].

Оптические исследования тонкопленочных слоев проводились в ближнем ИК диапазоне 0.3–0.95 eV с использованием автоматизированной криомагнитной установки на основе призменного ИК спектрометра. Установка включает источник некогерентного ИК излучения ЛК4-12 с температурой 1100°C, монохроматор с диспергирующими элементами в виде призм из NaCl и стекла (Ф1) и приемник излучения — висмутовый болометр с чувствительностью  $10^{-11} \text{ W}$ . Разрешающая способность установки составляет 0.01 eV, минимальный регистрируемый сигнал пропускания света —  $10^{-4}$ . Спектры поглощения  $\alpha(E)$  рассчитывали из экспериментально полученных спектров пропускания  $t(E)$  без учета отражения по формуле

$$\alpha(E) = \frac{1}{h_{\text{PbS}}} \ln\left(\frac{1}{t(E)}\right), \quad (3)$$

где  $h_{\text{PbS}}$  — толщина пленки,  $t(E) = I/I_0$  — пропускание пленки,  $I, I_0$  — интенсивность света, прошедшего через пленку и через подложку соответственно.

Поскольку монокристаллический сульфид свинца PbS [37] является полупроводником с прямой запрещенной щелью, зависимость коэффициента поглощения от энергии в области края фундаментального поглощения выражается формулой

$$\alpha = \frac{[A(\hbar\omega - E_g)]^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (4)$$

где  $\hbar\omega$  — энергия фотона,  $A = \text{const}$  — коэффициент, не зависящий от частоты,  $E_g$  — значение ширины запрещенной зоны. Из формулы (4) видно, что эта зависимость может быть преобразована к виду

$$(\alpha \cdot \hbar\omega)^2 = A \cdot (\hbar\omega - E_g), \quad (5)$$

позволяющему из экстраполяции линейного участка спектра поглощения, построенного в координатах  $(\alpha E)^2 - E$ , на ось абсцисс, определить величину  $E_g$ .

Приближенную оценку механических напряжений  $\sigma_{\Delta\alpha}$  в двухслойной структуре „пленка PbS–подложка“ при условии  $h_{\text{substr}} \gg h_{\text{PbS}}$  проводили по предложенной в работе [38] формуле:

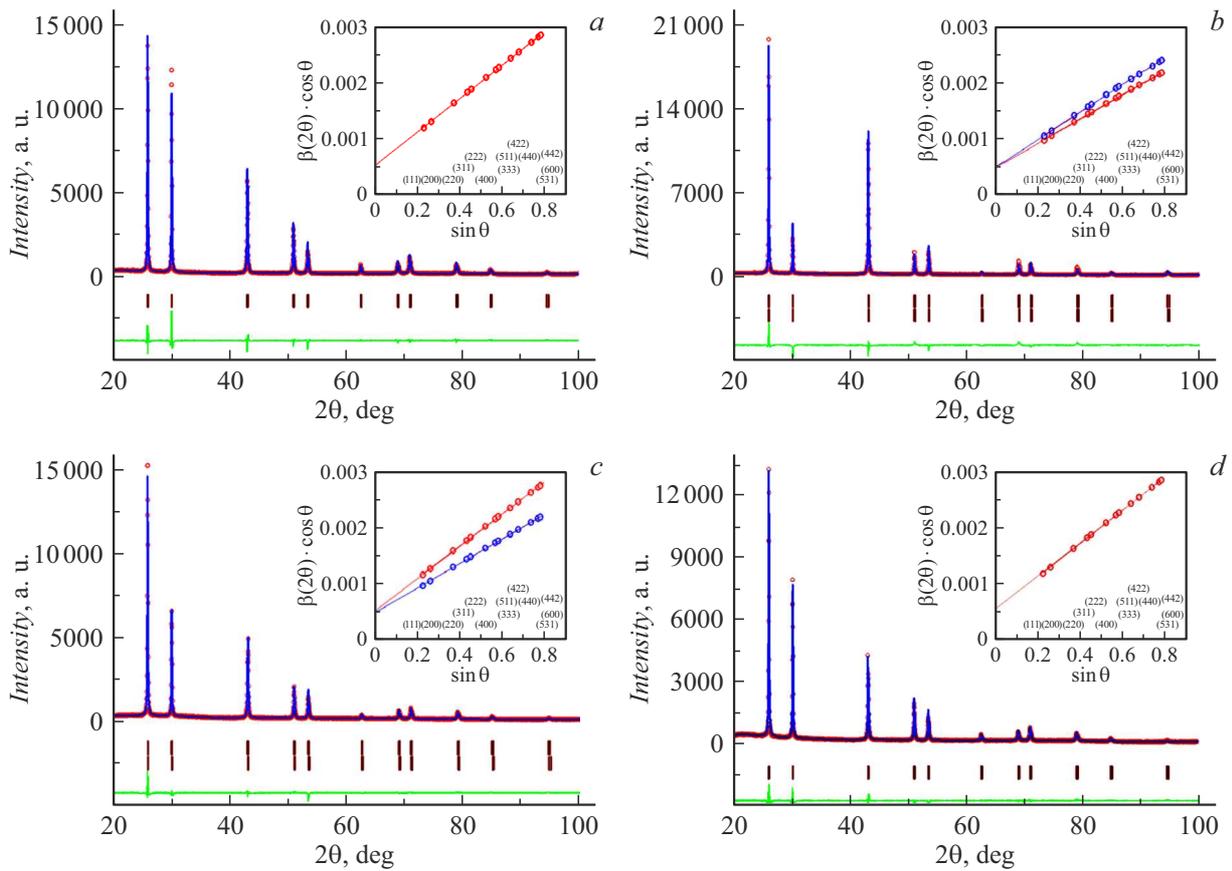
$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6 \cdot E_{\text{PbS}} \cdot (\beta_{\text{substr}} - \beta_{\text{PbS}}) \cdot h_{\text{PbS}} \cdot \Delta T}{(1 - \nu_{\text{PbS}}) \cdot (3h_{\text{substr}} - 4h_{\text{PbS}})}, \quad (6)$$

где  $E_{\text{PbS}}$  — модуль Юнга для сульфида свинца PbS ( $E_{\text{PbS}} = 70.2 \text{ GPa}$ ) [35];  $\beta_{\text{substr}}, \beta_{\text{PbS}}$  — температурные коэффициенты линейного расширения подложки и пленки ( $\beta_{\text{PbS}} = 19 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ ) [35];  $\Delta T$  — разность температур;  $\nu_{\text{PbS}}$  — коэффициент Пуассона пленки ( $\nu_{\text{PbS}} = 0.28$ ) [35];  $h_{\text{substr}}, h_{\text{PbS}}$  — толщины подложки и пленки соответственно.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Рентгеноструктурный анализ пленок

На рентгенограммах пленок PbS, осажденных на кварце, фотостекле, предметном стекле и сапфире (рис. 1) присутствуют дифракционные отражения только одной фазы, имеющей гранецентрированную кубическую решетку типа NaCl ( $B1$ , пр. гр.). Наблюдаемое различное соотношение экспериментальных интенсивностей дифракционных отражений в рентгенограммах обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией кристаллитов в исследованных пленках, поэтому для описания рентгенограмм был проведен учет их текстурированности. Для пленок, осажденных на подложки из плавленного кварца и сапфира, наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных было получено при условии предпочтительной ориентации зерен в направлении (111), а для пленок, осажденных на фотостекло и предметное стекло, необходим учет



**Рис. 1.** Экспериментальная (кружки) и расчетная (огibaющая линия) рентгенограммы пленок PbS, осажденных на подложки из плавленного кварца (a), фотостекла (b), предметного стекла (c), сапфира (d). В нижней части рисунка показана разность между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Штрихами показаны угловые положения рефлексов кубической фазы B1. Во вставках показана зависимость  $\beta(2\theta) \cdot \cos \theta$  от  $\sin \theta$  для зерен с преимущественной ориентацией  $(111)_{B1}$  (красная) и  $(220)_{B1}$  (синяя).

двух ориентаций — в направлениях (111) и (220). Учет текстуры позволил получить минимальную разность между профилями экспериментальной и расчетной рентгенограммами исследуемых пленок PbS на разных подложках (рис. 1), что подтверждает правильность выбранной модели и высокую точность выполненного полнопрофильного анализа.

Уточненные структурные характеристики пленок PbS, рассчитанные с учетом двух моделей преимущественной ориентации кристаллитов в них, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, формирование пленок, осажденных на подложки из плавленного кварца и сапфира, полностью происходит из кристаллитов с преимущественной ориентацией в направлении (111) относительно подложки, а на фотостекле и предметном стекле, помимо кристаллитов с ориентацией (111), содержится кристаллитов с ориентацией (220). Параметры решетки пленок сульфида свинца на используемых в работе подложках для кристаллитов с ориентацией (111) близки и находятся в диапазоне от 0.593375(3) до 0.593559(2) nm. Пленки, осажденные на фотостекло и предметное стекло, обра-

зованы из кристаллитов двух ориентацией, причем параметр для кристаллитов с ориентацией (220) меньше, чем для кристаллитов с ориентацией (111), и составляет 5.93390(2) и 5.93022(7) nm соответственно.

Известно, что одной из основных причин уширения рефлексов рентгенограмм является малый размер зерна (точнее, область когерентного рассеяния ОКР)  $D$  и микродеформации в объеме материала  $\Delta d/d$ . Во вставках рис. 1 показана зависимость  $\beta(2\theta) \cdot \cos \theta$  от  $\sin \theta$  для зерен с преимущественной ориентацией (111) (красная) и (220) (синяя), позволившая провести разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений, выполненное с использованием экстраполяционного метода Уильямсона–Холла [39]. В результате было установлено, что пленки, осажденные на плавный кварц и сапфир, сформированы из кристаллитов с одинаковыми размерами ОКР  $D = 260$  nm и значениями микродеформаций  $\Delta d/d (10.9 \cdot 10^{-4})$ ; в пленке на предметном стекле кристаллиты с ориентацией (111) имеют близкие значения  $D = 263$  nm и  $\Delta d/d = 10.3 \cdot 10^{-4}$ , а кристаллиты с ориентацией (220) чуть больше по размеру ОКР ( $D = 290$  nm) и имеют меньшее значе-

**Таблица 1.** Параметр кристаллической решетки ( $a$ ), доля зерен с преимущественной ориентацией (111) и (220) соответственно, ( $T_{(111)}$ ) и ( $T_{(220)}$ ), среднее значение микродеформаций ( $\langle \Delta d/d \rangle$ ), размер областей когерентного рассеяния ОКР ( $D$ ), содержание фазы с ориентацией (111) и (220) в (%), внутренние микронапряжения ( $S$ ), возникающие за счет деформации кристаллической решетки пленок PbS

Тип подложки	Плавленный кварц	Фотостекло	Предметное стекло	Синтетический сапфир
(111)				
$a$ , nm	0.593494(5)	0.593463(4)	0.593559(2)	0.593375(3)
$T_{(111)}$ , %	12.0	71.9	42.2	24.4
% фазы	100	64.5	79.1	100
$\Delta d/d \cdot 10^4$	10.9	7.5	10.3	10.9
$D$ , nm	260	290	263	260
$S \cdot 10^4$ , kN/m <sup>2</sup>	2.23	2.88	0.86	4.73
(220)				
$a$ , Å	—	5.93390(2)	5.93022(7)	—
$T_{(220)}$ , %	—	49.5	52.3	—
% фазы	—	35.5	20.9	—
$\Delta d/d \cdot 10^4$	—	8.6	7.6	—
$D$ , nm	—	278	290	—
$S \cdot 10^{-4}$ , kN/m <sup>2</sup>	—	4.42	12.2	—

ние микродеформаций ( $\Delta d/d = 7.6 \cdot 10^{-4}$ ). Пленка PbS, осажденная на фотостекло, несколько отличается: кристаллиты с ориентацией (111) имеют больший размер ОКР (290 nm) и меньшее значение  $\Delta d/d$  ( $7.5 \cdot 10^{-4}$ ), чем кристаллиты (220), а именно  $D$  (278 nm) и  $\Delta d/d = (8.6 \cdot 10^{-4})$ .

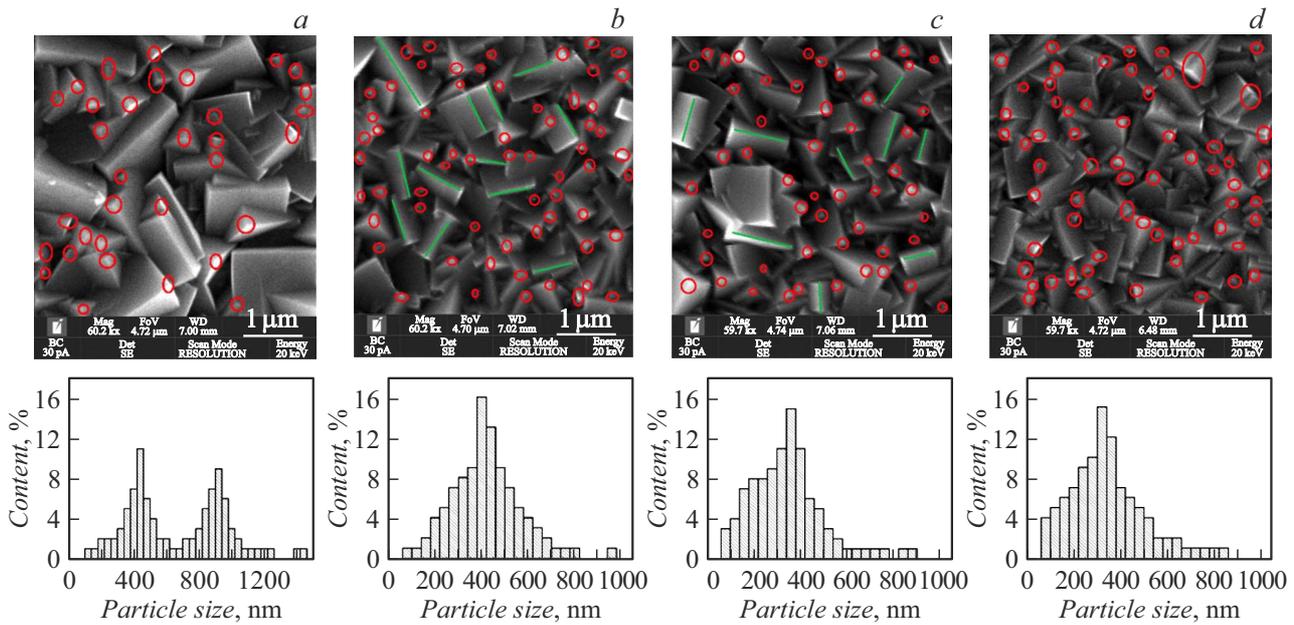
Следует отметить отклонения параметров кристаллической решетки пленок  $a$ , осажденных на обсуждаемые подложки (табл. 1), от параметра решетки объемного образца PbS ( $a_0 = 0.5936$  nm). Это различие указывает на возникновение деформации в процессе химического осаждения, обусловленной внутренними микронапряжениями  $S$ , величина которых была оценена по формуле (2). В кристаллитах с ориентацией в направлении (220) и (111) в пленке сульфида свинца, осажденной на предметное стекло, получены максимальные ( $12.2 \cdot 10^4$  kN/m<sup>2</sup>) и минимальные ( $0.86 \cdot 10^4$  kN/m<sup>2</sup>) внутренние микронапряжения  $S$ . Это обусловлено уменьшением до 5.93022(7) и 0.593559(2) nm постоянной кристаллической решетки части кристаллитов с ориентацией в направлении (220) и (111). На остальных подложках обнаружено меньшее отличие параметра решетки, поэтому внутренние микронапряжения находятся в интервале от 2.23 до  $4.73 \cdot 10^4$  kN/m<sup>2</sup>.

Эти результаты свидетельствуют о том, что пленки, полученные в настоящей работе на стеклянной подложке, обладают внутренними микронапряжениями в 3–6 раз меньшими, чем установленные авторами публикации [40] для пленок PbS, химически осажденных на таких же подложках, а также примерно в 9 раз меньшими, чем в нанокристаллах сульфида свинца [41].

## 2.2. Морфологические особенности и состав пленок PbS

Несмотря на формирование пленок PbS в одних и тех же условиях химического осаждения (обработка поверхности подложек, состав реакционной смеси, температура и длительность процесса), для получения полной картины их образования на исследуемых подложках, помимо структурного состояния (параметра кристаллической решетки, преимущественной ориентации, внутренних микронапряжений) образующейся фазы, были исследованы морфологические особенности и элементный состав пленок PbS.

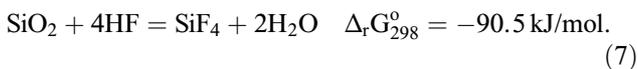
Известно, что осаждение пленки сульфида свинца происходит в неравновесных условиях, обусловленных высокой скоростью превращения соли металла в сульфид на начальной стадии процесса ( $\sim 11.7$ – $12.1$  nm/s). В результате к моменту окончания синтеза (90 min) пленки являются поликристаллическими, состоящими из плотно прилегающих друг к другу хорошо ограненных кристаллитов в форме трех- и четырехугольных призм, но разных по размеру и кристаллографической ориентации относительно плоскости поверхности подложки. Подтверждением служат электронно-микроскопические изображения слоев, осажденных на подложках из плавленого кварца, фотостекла, предметного стекла и сапфира (рис. 2). В пленках PbS на плавленом кварце и сапфире (рис. 2, *a, d*) на фоне хаотической ориентации зерен реализуется рост кристаллитов с энергетически выгодной преимущественной ориентацией (111) (красные кружки). Однако пленки PbS, осажденные на подложки из фотостекла и предметного стекла, состоят, как видно из рис. 2, *b, c*, из кристаллитов двух типов кри-



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения пленок PbS, химически осажденных на подложках из плавленого кварца (a), фотостекла (b), предметного стекла (c), сапфира (d) и размерные распределения кристаллитов в них. На микрофотографиях кристаллиты с кристаллографической ориентацией (111) отмечены красными кружками, а (220) — зелеными линиями.

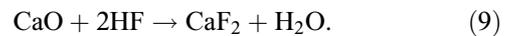
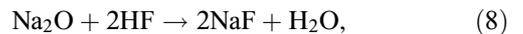
сталлографической ориентации (111) (красные кружки) и  $(220)_{B1}$  (зеленые линии).

Гистограммы распределения кристаллитов, формирующих пленку PbS, свидетельствуют о различном ее гранулометрическом составе на обсуждаемых подложках. Четкое бимодальное распределение кристаллитов по размерам наблюдается только в пленке PbS, осажженной на плавленый кварц (99.9% SiO<sub>2</sub>): на гистограмме имеются два максимума: для размеров кристаллитов 350–550 nm (~30%) и 850–1000 nm (40%). В свою очередь, кристаллиты более крупных размеров (1.1–1.4 μm) составляют до 9% (рис. 2, a). Высокая доля кристаллитов крупных размеров, вероятно, обусловлена наличием значительного энергетического барьера при формировании пленки на аморфной подложке в отсутствие большого числа активных центров. Поэтому процесс зародышеобразования на поверхности плавленого кварца осуществляется с участием относительно малого числа зародышей, роль которых предположительно выполняют частицы продуктов гидролиза тетрафторида кремния SiF<sub>4</sub>, образовавшиеся в результате предварительного травления поверхности подложки во фтористоводородной кислоте [42]:



Распределение кристаллитов по размерам в пленках, полученных на фотостекле (74% SiO<sub>2</sub>) и предметном стекле (72.2% SiO<sub>2</sub>), можно отнести к мономодальному. Максимум распределения частиц на поверхности фотостекла соответствует размерам 300–500 nm (~59%) при 1% наночастиц (рис. 2, b). Форма кристаллитов

в пленке PbS, осажженной на предметное стекло, не изменяется, но происходит уменьшение их размеров до 250–400 nm (~53%) с содержанием до 3% наночастиц (рис. 2, c). Образование кристаллитов меньшего размера на аморфных подложках из предметного стекла и фотостекла по сравнению с подложкой из плавленого кварца обусловлено более развитым микрорельефом их поверхности за счет избирательного взаимодействия травителя (фтористоводородной кислоты), помимо диоксида кремния, с входящими в состав подложек Na<sub>2</sub>O (14.3 и 13.4%) и CaO (6.4 и 8.0%) [43]:



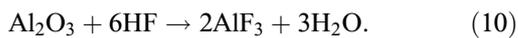
С учетом процентного содержания оксидов SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O и CaO в составе подложек, рассчитанные значения изменения энергии Гиббса для стандартных условий  $\Delta_r G_{298}^0$  на основе термодинамических характеристик, участвующих в реакциях (7)–(9) веществ [44], показали, что по возрастанию свободной энергии в процессах взаимодействия с фтористоводородной кислотой подложки можно расположить в ряд: плавленый кварц (–90.5 kJ/mol) → фотостекло (–139.64 kJ/mol) ≈ предметное стекло (–140.43 kJ/mol). Результаты расчета  $\Delta_r G_{298}^0$  свидетельствуют о возможности самопроизвольного протекания приведенных реакций травления, что фактически предполагает соответствующее изменение микрорельефа поверхности и увеличение числа центров зародышеобразования.

Формирование пленки сульфида свинца на сапфире, представляющем кристаллический материал гекса-

**Таблица 2.** Элементный состав пленок PbS, синтезированных на различных подложках

Подложечный материал	Содержание элементов, at.%		
	Pb±0.5	S±0.4	O±0.2
Плавленый кварц	50.8	45.8	3.4
Фотостекло	50.5	46.5	3.0
Предметное стекло	50.7	47.2	2.1
Синтетический сапфир	50.2	47.3	2.5

гональной сингонии  $3m$ , происходит, как видно из результатов электронной микроскопии, из кристаллитов меньшего размера по сравнению с пленкой, полученной на кварце. Вероятная причина этого — наличие на его поверхности большего числа центров зародышеобразования, что обусловлено кристаллической структурой сапфира и интенсивным протеканием его травления во фтористоводородной кислоте, способствующей изменению микрорельефа поверхности:



Косвенным подтверждением этого взаимодействия является достаточно высокое расчетное значение изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^\circ$  ( $-340.7 \text{ kJ/mol}$ ). Отметим, что в отличие от кварцевой и стеклянных подложек конечным продуктом реакции является хорошо растворимое соединение  $\text{AlF}_3$ , а также возможное образование прочных фторидных комплексов алюминия. Исходя из этого и благодаря кристаллической структуре поверхности сапфира, пленка PbS состоит из  $\sim 52\%$  кристаллитов размером  $150\text{--}400 \text{ nm}$  и содержит  $\sim 4\%$  наночастиц (рис. 2, *d*).

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что выявленные особенности морфологии осажденных пленок сульфида свинца определяются различными условиями зародышеобразования и роста твердой фазы на используемых подложках.

Содержание основных элементов в пленке PbS, осажденной на исследуемые подложки, определяли с помощью элементного энергодисперсионного микроанализа по всей площади ее поверхности не менее чем в 10 точках. Как видно из табл. 2, полученные результаты свидетельствуют о незначительной нестехиометрии синтезированных пленок. Причем в ряду плавленый кварц  $\rightarrow$  фотостекло  $\rightarrow$  предметное стекло  $\rightarrow$  синтетический сапфир наблюдается некоторое снижение содержания свинца (от 50.8 до 50.2 at.%) и повышение количества серы (от 45.8 до 47.4 at.%) с одновременным снижением концентрации кислорода от 3.4 до 2.2 at.% в пленках.

Отметим, что при химическом осаждении на подложки оксидной природы присутствие кислорода в пленках PbS является фактически неизбежным. Это связано как с составом образующихся в процессе осаждения

и последующей трансформации различных кислородсодержащих фаз ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSO}_4$ ) [45–47], так и с образованием на межфазных границах ионно-радикальных форм  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  [48].

Осаждение фазы гидроксида свинца подтверждают результаты термодинамической оценки граничных условий его образования для используемых условий синтеза [13]. По мнению многих исследователей [13,30,49], активное зарождение пленок PbS с высокой адгезией к подложке происходит на ее поверхности только в случаях, когда в реакционной смеси образуется коллоидная форма гидроксида металла. Адсорбируемые коллоидные частицы гидроксида, сульфидируясь, обеспечивают формирование центров нуклеации и последующего роста пленки. Важный (иногда определяющий) вклад в этот процесс могут вносить, как будет показано ниже, образующиеся продукты травления подложек при их подготовке к синтезу, к числу которых в настоящей работе следует предположительно отнести слаборастворимые продукты гидролиза тетрафторида кремния и фторида кальция.

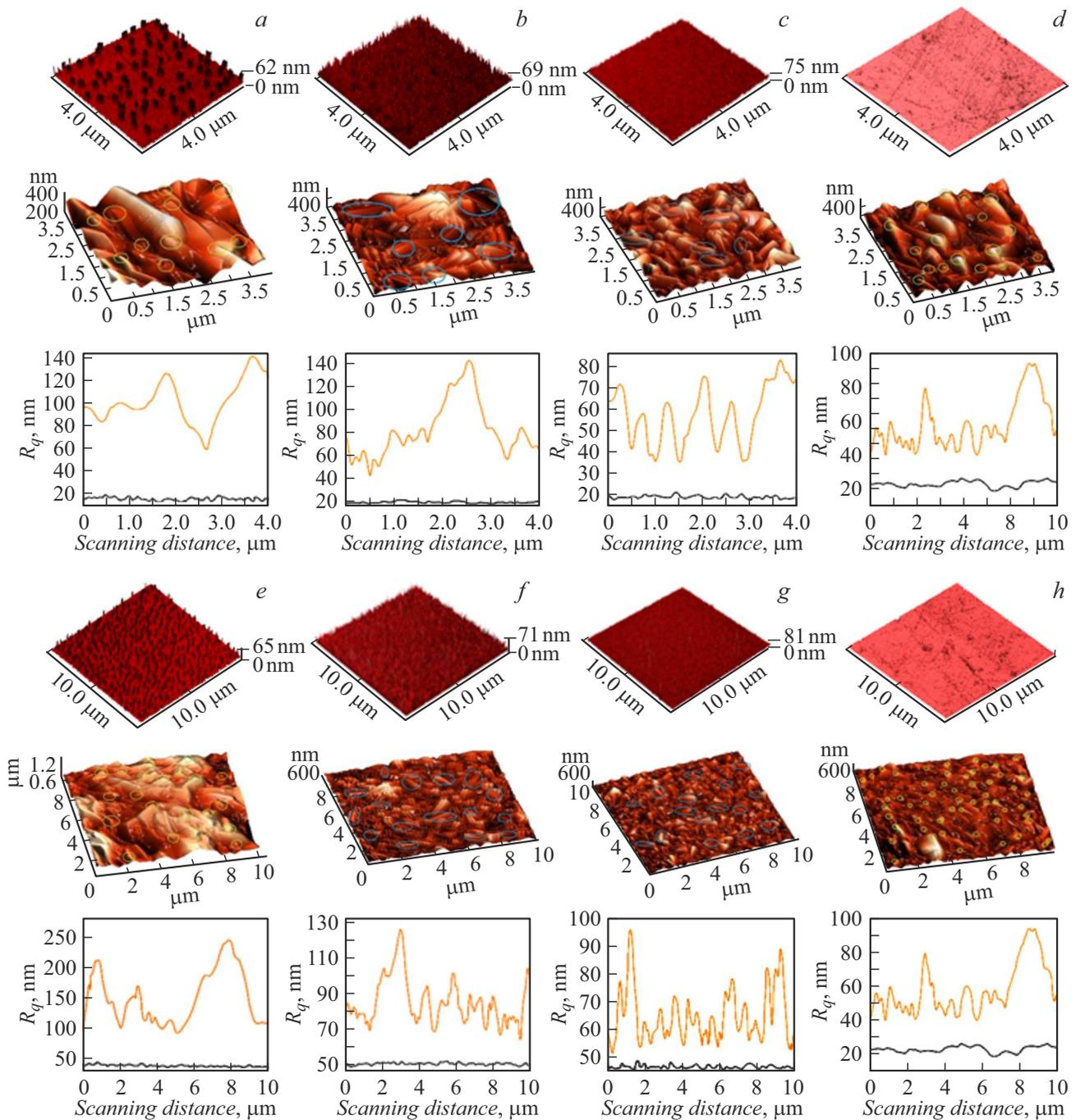
### 2.3. Топология и фрактальная размерность

Известно, что шероховатость поверхности подложки является одним из основных факторов, влияющих как на механические, так и на функциональные свойства осаждаемых полупроводниковых пленок. Нами определение шероховатости исходной поверхности исследуемых подложек не проводилось. Согласно литературным источникам, величина шероховатости поверхности используемых в работе подложек различна, в частности, у плавленого кварца она составляет от 1.3 до 3–5 nm [24,50] и даже до 6 nm [51]. Для предметного стекла эта характеристика находится в пределах 15.6–19.3 nm [52,53], а фотостекла —  $\sim 20 \text{ nm}$  [54]. Поверхность сапфира обладает минимальной шероховатостью, составляющей менее 0.5 nm [55].

Для повышения шероховатости поверхности используемых подложек с целью обеспечения хорошей адгезии к ним пленки PbS проводили травление в разбавленном растворе фтористоводородной кислоты HF (1:20) при комнатной температуре в течение 5 с.

Серии АСМ изображений микрорельефа поверхности подложек после травления (верхний ряд) и после осаждения на них пленок PbS (нижний ряд) приведены на рис. 3. Качественный анализ результатов АСМ исследования дает возможность увидеть, что, во-первых, области сканирования размером  $4 \times 4$  и  $10 \times 10 \mu\text{m}$  демонстрируют масштабную зависимость микрорельефа как поверхности подложек, так и пленок; во-вторых, рельеф пленочного покрытия не повторяет элементы рельефа подложки.

Три из исследуемых подложек являются рентгеноаморфными, состоящими либо полностью из диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  (плавленый кварц), либо содержащими его в количестве 74.0% (фотостекло) и 72.2% (предметное стекло). Отсюда можно предположить, что ме-



**Рис. 3.** АСМ изображения подложек после травления во фтористоводородной кислоте после осаждения на них пленок PbS и профили среднеквадратической шероховатости подложек (черная кривая) и пленок (коричневая кривая). Материал подложки: плавленый кварц (*a, e*), фотостекло (*b, f*), предметное стекло (*c, g*), сапфир (*d, h*). Области сканирования  $4 \times 4 \mu\text{m}$  (*a-d*) и  $10 \times 10 \mu\text{m}$  (*e-h*).

ханизм формирования пленок сульфида свинца на них будет близок, но иметь свои особенности в зависимости от материала подложки. Как уже отмечалось, при травлении этих подложек в HF возможно образование продуктов гидролиза тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$  в виде гексафторсиликатов свинца и аммония [56], равномерно распределенных по поверхности плавленого

кварца и выступающих центрами зарождения и роста пленок PbS. Напомним, что в составе фотостекла и предметного стекла, помимо  $\text{SiO}_2$ , присутствуют также оксиды натрия  $\text{Na}_2\text{O}$ , калия  $\text{K}_2\text{O}$  и кальция  $\text{CaO}$ . Взаимодействие со фтористоводородной кислотой последнего по реакции (7) может способствовать образованию труднорастворимого фторида кальция  $\text{CaF}_2$  с

кристаллической структурой флюорита ( $a = 0.5463 \text{ nm}$ ). Заметим, что образующиеся фториды натрия и калия растворимы в реакционной смеси, что будет приводить к вытравливанию этих соединений из подложек, придавая им более развитый микрорельеф поверхности по сравнению плавленным кварцем. Таким образом, различие состава материала подложек определяет их микрорельеф поверхности после травления.

На поверхности кварцевой подложки после травления возникли четко упорядоченные четырехгранные столбчатые образования высотой до  $\sim 62\text{--}64 \text{ nm}$  (рис. 3, *a, e*), а поверхности обеих стеклянных подложек покрылись многочисленными плотно прилегающими друг к другу иглоподобными структурами высотой до  $69\text{--}71 \text{ nm}$  на фотостекле (рис. 3, *b, f*) и  $75\text{--}84 \text{ nm}$  на предметном стекле (рис. 3, *c, g*). Можно предположить, что в первом случае основой столбчатых образований являются продукты гидролиза  $\text{SiF}_4$ , а во втором — сочетание продуктов гидролиза  $\text{SiF}_4$  с фторидом кальция  $\text{CaF}_2$  кристаллической структуры, обеспечивающим высокую плотность иглоподобных структур. Возникшие неоднородности будут выступать центрами зародышеобразования и роста фазы  $\text{PbS}$  на обсуждаемых подложках, а их геометрия будет придавать свои особенности морфологии и кристаллической структуре осаждаемых пленок. Видно, что подложки из фотостекла и предметного стекла характеризуются более высокой плотностью расположения иглоподобных выступов, чем подложка из плавленного кварца, что послужило, вероятно, основной причиной формирования пленок сульфида свинца из более мелких кристаллитов с ориентацией (111) и (220), наблюдаемых как на рис. 2, *b, c*, так и на рис. 3, *b, c, f, g*.

Химически относительно инертный к  $\text{HF}$ -сапфир после травления сохраняет довольно гладкую поверхность. Однако шероховатость пленки  $\text{PbS}$ , осажженной на подложку сапфира, близка к шероховатости пленки на предметном стекле (рис. 3, *c, g* и 3, *d, h*).

Одновременно с качественным обсуждением рельефа поверхности подложек и пленок  $\text{PbS}$ , нанесенных на них, был проведен количественный анализ АСМ изображений. С этой целью рассчитывались метрические параметры шероховатости, включая среднеквадратичную шероховатость  $R_q$ , характеризующую высоту профиля поверхности, максимальную высоту профиля  $R_z$ , т.е. перепад высот между самой верхней и нижней точками профиля поверхности, и коэффициент асимметрии  $R_{sk}$ , определяющий симметрию распределения профиля поверхности относительно средней линии.

Для наглядности на рис. 3 приведены профили среднеквадратической шероховатости  $R_q$  АСМ изображений поверхности подложек (черные кривые) и пленок  $\text{PbS}$  (коричневые кривые), осажженных на эти подложки. После нанесения пленки на подложки из фотостекла и предметного стекла шероховатость повышается в 3.5 и 3.7 раз, а на кварце и сапфире примерно в 5–6 раз. Максимальная высота профиля  $R_z$  поверхности пленок  $\text{PbS}$  линейно уменьшается от 512 до 440 nm

( $4 \times 4 \mu\text{m}$ ) и от 580 до 480 nm ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) в ряду плавленный кварц  $\rightarrow$  фотостекло  $\rightarrow$  предметное стекло  $\rightarrow$  сапфир.

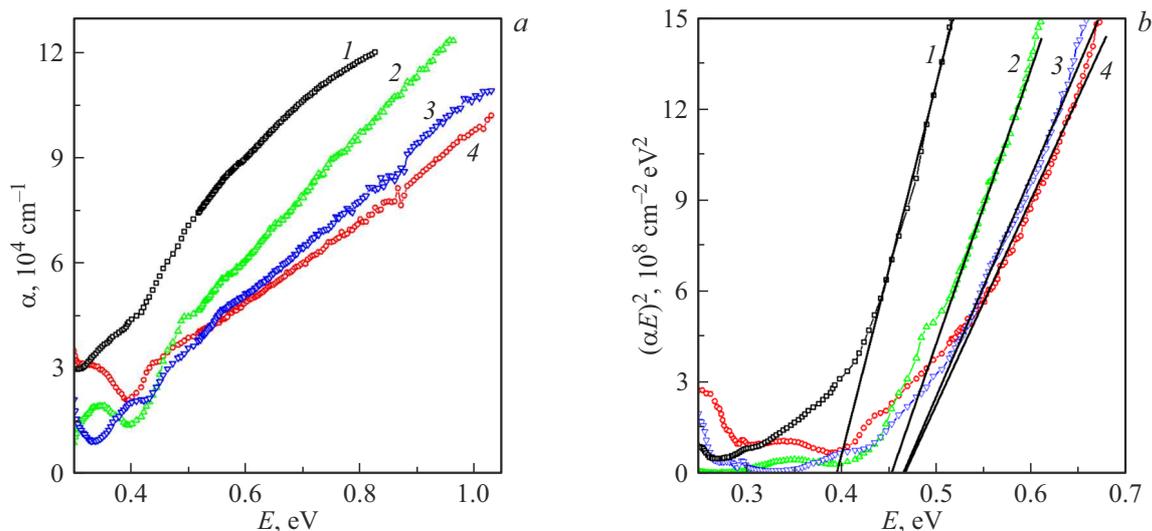
Коэффициент асимметрии структуры  $R_{sk}$  отличается от нуля, поэтому можно говорить о неравномерном распределении кристаллитов относительно центра исследуемого участка, а его положительные значения 0.48–0.66 и 0.41–0.61 свидетельствуют о присутствии выпуклостей на рельефе участков размерами  $4 \times 4$  и  $10 \times 10 \mu\text{m}$  поверхности пленок  $\text{PbS}$ , осажженных на все исследуемые подложки.

Величина фрактальной размерности поверхности позволяет, с использованием положения теории фракталов [57], провести количественную оценку степени развитости поверхности, а также сделать вывод о возможном механизме формирования структур. Если значения фрактальной размерности для областей сканирования  $4 \times 4$  и  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , полученных с помощью метода подсчета кубов, практически совпадают ( $2.31 \pm 0.03$  и  $2.33 \pm 0.03$ ), то интервал значений  $D_t$ , найденных методом триангуляции, несколько шире:  $2.36 \pm 0.03$  и  $2.43 \pm 0.02$ . Согласно принятой классификации [58], значение фрактальной размерности с  $D > 2.3$  предполагает рост пленок на подложке при броуновском движении и вероятности слипания, близкой к единице, по механизму агрегации „кластер–частица“ (Diffusion Limited Aggregation — DLA). В этом случае первичные кластеры, образующиеся в объеме реакционной смеси, осаждаются на неоднородной поверхности подложки, последовательно покрывая ее целиком, и укрупняются за счет присоединения новых частиц из раствора [59]. Так, исходя из морфологических особенностей подложек, потенциальными путями локального формирования системы неподвижных центров зародышеобразования и их островкового роста могут выступить образовавшиеся дефекты микроструктуры и места выхода на поверхность пор [60].

Несмотря на то что топология пленок сульфида свинца не повторяет топологию подложек, поверхность пленки  $\text{PbS}$ , выращенной на сапфире, все-таки остается более гладкой и ровной, имеющей, по сравнению с другими подложками, минимальную шероховатость. Максимальным значением среднеквадратичной шероховатости и максимальной высотой профиля обладает пленка, полученная на подложке из плавленного кварца; промежуточное положение занимают пленки, осажженные на подложки из фотостекла и предметного стекла. Таким образом, материал подложек их геометрические характеристики на микроуровне определяют как шероховатость поверхности осажженных на них пленок сульфида свинца, так и их морфологию.

#### 2.4. Оптические свойства

Одним из параметров, определяющих свойства полупроводниковых материалов, в том числе сульфида свинца, является ширина запрещенной зоны. При этом



**Рис. 4.** *a* — спектры поглощения пленок PbS, осажденных на подложку из плавленного кварца (1), фотостекла (2), предметного стекла (3) или сапфира (4); *b* — спектры поглощения, построенные в координатах  $(\alpha E)^2 - E$ .

на этот параметр могут влиять не только изменения химического состава путем легирования, но и изменения размеров кристаллитов, которые формируют исследуемый материал. В частности, известно, что для PbS характерно значительное увеличение ширины запрещенной зоны („синий сдвиг“ края поглощения) при уменьшении размера зерен [61]. Выше, на основе сравнения размеров ОКР и шероховатостей полученных пленок, было отмечено, что материал подложки влияет на размер кристаллитов, из которой сформирована пленка. Для установления эволюции ширины запрещенной зоны в пленках PbS в зависимости от вида подложки были проведены измерения спектров пропускания пленок.

На рис. 4 представлены спектры поглощения  $\alpha(E)$  исследуемых пленок PbS на разных подложках. Наблюдаемый в спектрах рост коэффициента поглощения с увеличением энергии связан с началом фундаментального поглощения (ширина запрещенной зоны (монокристаллического) сульфида свинца PbS составляет  $\sim 0.4$  eV [37]). Отметим, что в спектрах  $\alpha(E)$  пленок, осажденных на фотостекло и предметное стекло, видна слабая полоса поглощения с максимумом при  $E \approx 0.35$  eV, интенсивность которой зависит от вида подложки. В спектре поглощения пленки на сапфировой подложке эта полоса сдвинута в область больших энергий, а в пленке на кварцевой подложке она имеет наибольшую интенсивность и сливается с началом края поглощения. Как было показано элементным анализом (табл. 2), исследованные в настоящей работе пленки характеризуются дефицитом по сере (имеются вакансии серы) и существованием примеси кислорода. Оба этих вида дефектов могут давать примесные полосы вблизи края поглощения сульфида свинца [62], которые расположены в области 0.3–0.4 eV в зависимости от типа дефекта, а их разное соотношение менять интенсивность примесных полос.

Для оценки ширины запрещенной зоны спектры коэффициента поглощения были построены в координатах  $(\alpha E)^2 - E$ , и из экстраполяции линейной части полученной кривой на ось абсцисс были оценены величины запрещенной зоны  $E_g$  (рис. 4, *b*). Полученные таким образом значения  $E_g$  составляют  $0.40 \pm 0.01$  eV (плавный кварц),  $0.45 \pm 0.01$  eV (фотостекло) и  $0.48 \pm 0.01$  eV (предметное стекло, сапфир). Отметим, что величина ширины запрещенной зоны пленки на кварцевой подложке близка к значению монокристаллического PbS. Вероятно, это связано с формированием в этой пленке крупных кристаллитов размером  $\sim 1 \mu\text{m}$  (рис. 2, *a*). Небольшое увеличение ширины запрещенной зоны в пленках на остальных подложках связано с тем, что они сформированы из субмикронных зерен, а также в этих пленках наблюдается небольшое содержание нанокристаллитов, которое увеличивается в пленках на предметном стекле и на сапфире до 3–4%.

Отметим, что, несмотря на формирование текстуры кристаллитов разного характера для пленок на исследуемых подложках, а также их различающуюся шероховатость, которая была установлена с помощью АСМ, и разные значения внутренних напряжений в пленках, оцененные ранее, вид спектров поглощения в целом и ширина запрещенной зоны меняются слабо. Это указывает на то, что эти напряжения являются незначительными для существенной перестройки зонной структуры.

## 2.5. Механические напряжения на границе „пленка–подложка“

По мнению L.V. Freund и др. [63], механические напряжения, возникающие в тонких пленках, условно делят на две группы. К первой относятся так называемые внут-

**Таблица 3.** Температурный коэффициент линейного расширения  $\beta$  подложек [35], толщина подложки ( $h_{substr}$ ) и пленки ( $h_{PbS}$ ), механические напряжения на межфазной границе „пленка PbS—шль подложка“  $\sigma_{\Delta\alpha}$ 

Материал подложки	$\beta \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	$h_{substr} 10^6, nm$	$h_{PbS}, nm$	$\sigma_{\Delta\alpha}, kN/m^2$
Плавленый кварц	0.56	0.31	485	-318.6
Сапфир	6.66	0.3	480	-212.4
Фотостекло	8.1	0.29	450	-181.4
Предметное стекло	8.3	1.0	470	-53.9

рение напряжения (напряжения роста), рассчитанные нами при исследовании кристаллической структуры пленок PbS и обусловленные неравновесностью процесса химического осаждения, а также влиянием химической природы подложек на их зарождение и рост. Однако, как отмечает большинство исследователей [17,38,64,65], крайне необходимы сведения о величине механических напряжений на межфазной границе „пленка—подложка“ (внешних напряжениях), обусловленных различием температурных коэффициентов линейного расширения и рассогласованием параметров кристаллической решетки пленки и подложки, а также существенным отличием в их толщине. Эти напряжения относятся ко второй группе.

Превышение величины некоторого критического уровня механических напряжений приводит к значительным деформациям, неизбежно приводящим к растрескиванию или отслоению пленки от подложки, возникновению различного рода дефектов, что существенно ухудшает функциональные свойства изготавливаемых тонкопленочных структур [66,67]. В связи с этим в настоящей работе при расчете механических напряжений из-за рассогласования кристаллических параметров в выделенной части тонкой пленки и подложки использовали приближение (6), предполагающее, что размеры пленки позволяют считать выделенную часть как индивидуальную, хотя имеющееся рассогласование по текстуре требует дополнительных уточнений. Температурный коэффициент линейного расширения используемых подложек  $\beta$  [35], толщина подложки ( $h_{substr}$ ) и пленки ( $h_{PbS}$ ) приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что механические напряжения  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , возникающие на границе между пленкой и подложкой, имеют отрицательное значение, т.е. осажденные на обсуждаемых подложках пленки PbS испытывают механические напряжения сжатия. Зависимость механических напряжений, возникающих на межфазной границе „пленка—подложка“, свидетельствует о том, что пленка на плавленом кварце  $\sigma_{\Delta\alpha}$  подвергается напряжениям, превышающим примерно в 1.5 раза напряжения на сапфире, в 1.8 раз на фотостекле. Это в 5.9 раз больше, чем в пленке PbS, выращенной на поверхности предметного стекла, хотя температурный коэффициент линейного расширения кварцевой подложки в  $\sim 15$  раз меньше. Полученные результаты связаны с тем, что рассчитанная

величина механических напряжений сжатия, помимо температурного коэффициента линейного расширения, определяется еще и соотношением толщины пленки и подложки.

Как уже отмечалось, разделение напряжений на внутренние и внешние является достаточно условным, так как один и тот же фактор может способствовать развитию напряжений как в процессе зарождения и роста пленок, так и на межфазной границе „пленка—подложка“. Оба типа напряжений обусловлены рядом влияющих факторов: различиями в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, несоответствием параметров их кристаллических решеток, а также присутствующими в пленке кристаллографическими дефектами.

## Заключение

Химическим осаждением на подложках из плавленого кварца, фотостекла, предметного стекла и синтетического сапфира получены поликристаллические пленки PbS, свидетельствующие об определяющем влиянии материала подложки на их морфологию, состав, структуру и оптические свойства, а также характер и величину, возникающих в них механических напряжений.

Рентгеновской дифракцией установлено, что вне зависимости от использованной подложки, пленки PbS обладают кубической структурой  $B1$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Формирование пленок, осажденных на подложки из плавленого кварца и сапфира, полностью происходит из кристаллитов с преимущественной ориентацией в направлении (111) относительно подложки, а на фотостекле и предметном стекле помимо кристаллитов с ориентацией (111) присутствует соответственно до 35.5 и 20.9% кристаллитов с ориентацией (220). Рассчитанные средние внутренние микронапряжения в объеме пленок PbS в 3–9 раз меньше, чем в химически осажденных пленках и нанокристаллах сульфида свинца, установленных зарубежными исследователями.

Результаты АСМ исследования поверхности кварца, фотостекла, предметного стекла и сапфира после травления во фтористоводородной кислоте и нанесения на них пленки PbS демонстрируют, во-первых, масштабную зависимость микрорельефа как поверхности подложек, так и пленок; во-вторых, рельеф пленочного покрытия

не наследует рельефа подложки. Пленку сульфида свинца PbS с максимальной шероховатостью, осажденную на поверхность кварцевой подложки, можно рекомендовать в качестве сенсорного элемента для контроля токсичных соединений в газовой и водной средах.

Оптическими исследованиями показано, что ширина запрещенной зоны пленки на плавленом кварце близка к значениям для монокристаллического сульфида свинца, что связано с существованием в пленке крупных ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) кристаллитов. При уменьшении размеров зерна происходит увеличение  $E_g$ . При этом материал подложки, на который проводилось осаждение PbS, слабо влияет на  $E_g$ .

Показано, что на межфазной границе „пленка–подложка“ возникают механические напряжения сжатия, которые растут в ряду предметное стекло ( $-53.9 \text{ kN/m}^2$ )–фотостекло ( $-181.4 \text{ kN/m}^2$ )–сапфир ( $-212.4 \text{ kN/m}^2$ )–плавленый кварц ( $-318.6 \text{ kN/m}^2$ ), обусловленные различиями в температурных коэффициентах линейного расширения пленки и подложки, а также соотношением их толщины. Результаты исследований механических напряжений могут быть использованы при выборе материала подложки для устройств опто- и нанoeлектроники, сенсорики и гелиоэнергетики.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственный контракт № FEUZ-2023-0021 (H687/42Б.325/23). Часть работы, касающаяся исследования кристаллической структуры и оптических свойств, выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема „Спин“, № 122021000036-3, и тема „Поток“ № 122021000031-8).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J. Singh. *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures* (Cambridge University Press, 2007)
- [2] M.Y.H. Thabit, N.M.S. Kaawash, D.I. Halge, P.M. Khanzode, V.N. Narwade, J.W. Dadge, S.S. Dahiwal, K.A. Bogle. *Mater. Today: Process.*, **92**, 876 (2023). DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.457
- [3] E. Pentia, L. Pintilie, I. Matei, T. Botila, I. Pintilie. *Infrared Phys. Technol.*, **44**, 207 (2003). DOI: 10.1016/S1350-4495(02)00225-6
- [4] Q. Ly, R. Li, L. Fan, Z. Huang, Z. Huan, M. Yu, H. Li, G. Liu. *Sensors*, **23**, 8413 (2023). DOI: 10.3390/s23208413
- [5] D.G. Moon, S. Rehan, D.H. Yeon, S.M. Lee, S.J. Park, S.J. Ahn. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**, 109963 (2009). DOI: 10.1016/j.solmat.2019.109963
- [6] B. Jiang, X. Liu, Q. Wang, J. Cui, B. Jia, Y. Zhu, J. Feng, Y. Qiu, M. Gu, Z. Ge, J. He. *Energy Environ. Sci.*, **13** (2), 579 (2020). DOI: 10.1039/C9EE03410B
- [7] P.M. Khanzode, D.I. Halge, V.N. Narwade, J.W. Dadge, K.A. Bogle. *Optik*, **226**, 165933 (2021). DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165933
- [8] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. *ЖАХ*, **56** (8), 846 (2001).
- [9] Z. Mamiyev, N.O. Balayeva. *Mater. Today Sustain.*, **21**, 100305 (2003). DOI: 10.1016/j.mtsust.2022.100305
- [10] N. Zhu, A. Zhang, Q. Wang, P. He, Y. Fang. *Electr.: Int. J. Dev. Fundam. Practical Asp. Electr.*, **16**, 577 (2004). DOI: 10.1002/elan.200302835
- [11] A.El. Madani, R. Essajai, A. Qachaou, A. Raidou, M. Fahoume, M. Lharch. *Adv. Mater. Process. Technol.*, **8**, 3413 (2022). DOI: 10.1080/2374068X.2021.1970986
- [12] V.F. Markov, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, A.V. Beltseva, I.O. Selyanin, I.V. Baklanova. *PCCP*, **24**, 16085 (2022). DOI: 10.1039/D2CP01815B
- [13] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент* (УрО РАН, Екатеринбург, 2006)
- [14] U. Chalapathi, S.H. Park, W.J. Choi. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **134**, 106022 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106022
- [15] A.P. Gaiduk, P.I. Gaiduk, A.N. Larsen. *Thin Solid Films.*, **516**, 3791 (2008). DOI: 10.1016/j.tsf.2007.06.122
- [16] A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, D.E. Guzmán-Caballero, J.A. Avila-Avendano, C.E. Pérez-García, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez. *Ceram. Int.*, **47**, 18898 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.230
- [17] Л.Н. Маскаева, А.В. Поздин, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. *ФТП*, **54** (12), 1309 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.12.50230.9506 [L.N. Maskaeva, A.V. Pozdin, V.F. Markov, V.I. Voronin. *Semicond.*, **54** (12), 1309 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620120209]
- [18] B. Abdallah, R. Hussein, N. Al-Kafri, W. Zetoun. *Iranian J. Sci. Technol. A*, **43**, 1371 (2019). DOI: 10.1007/s40995-019-00698-1
- [19] J. Sahadevan, S.E. Muthu, K. Kulathuraan, S. Arumugam, I. Kim, G.B.S. Pratha, P. Sivaprakash. *Mater. Today Proc.*, **64**, 1849 (2022). DOI: 10.1016/j.matpr.2022.06.311
- [20] D.M.M. Atwa, I.M. Azzouz, Y. Badr. *Appl. Phys. B*, **103**, 161 (2011). DOI: 10.1007/s00340-010-4311-4
- [21] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, **6**, 422 (2012).
- [22] Q. Lv, R. Li, L. Fan, Z. Huang, Z. Huan, M. Yu, H. Li, G. Liu. *Sensors*, **23**, 8413 (2023). DOI: 10.3390/s23208413
- [23] N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Yu.M. Rummyantsev, E.G. Salman, F.A. Kuznetsov. *Thin Solid Films*, **280**, 16 (1996). DOI: 10.1016/0040-6090(95)08188-7
- [24] А.Е. Городецкий, А.В. Маркин, В.Л. Буховец, В.И. Золотаревский, Р.Х. Залавутдинов, Н.А. Бабинов, А.М. Дмитриев, А.Г. Раздобарин, Е.Е. Мухин. *ЖТФ*, **91** (2), 299 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.02.50366.180-20 [A.E. Gorodetsky, A.V. Markin, V.L. Bukhovets, V.I. Zolotarevsky, R.H. Zalavutdinov, N.A. Babinov, A.M. Dmitriev, A.G. Razdobarin, E.E. Mukhin. *Tech. Phys.*, **66** (2), 288 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221020122]
- [25] E.R. Dobrovinskaya, L.A. Lytvynov, V. Pishchik. *Sapphire: material, manufacturing, applications* (Springer, NY., 2009)

- [26] Электронный ресурс.  
Режим доступа: <http://zccq-quartz.ru/quartz-1.html>
- [27] Р. Величко. СВЧ-электроника, **1**, 66 (2016).
- [28] В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус. Прикладная физика, **6**, 66 (2001).
- [29] M.S. Mikhailenko, A.E. Pestov, M.V. Zorina, A.K. Chernyshev, N.I. Chkhalo, I.E. Shevchuk. J. Surf. Invest., **17**, 1338 (2023). DOI: 10.1134/S102745102306037X
- [30] G. Hodes. *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films* (CRC Press, 2002)
- [31] H.M. Rietveld. J. Appl. Crystallogr., **2**, 65 (1969). DOI: 10.1107/S0021889869006558
- [32] B.H. Toby, R.B. Von Dreele. J. Appl. Crystallogr., **46**, 544 (2013). DOI: 10.1107/S002188981300353
- [33] А.Г. Хованский. Математическое просвещение, **17**, 93 (2013).
- [34] C.K. De, N.K. Misra. Indian J. Phys., **A71**, 535 (1997).
- [35] M.J. Weber. *Handbook Laser Science and Technology* (CRC Press LLC, 2003)
- [36] C. Douketis, Z. Wang, T.L. Haslett, M. Moskovits. Phys. Rev. B, **51**, 11022 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevB.51.11022
- [37] W.W. Scanlon. J. Phys. Chem. Solids, **8**, 423 (1959). DOI: 10.1016/0022-3697(59)90379-8
- [38] Ф.Д. Касимов, А.Э. Лютфулибекова. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, **1**, 1 (2002).
- [39] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metall., **1**, 22 (1953). DOI: 10.1016/0001-6160(53)90006-6.
- [40] N. Choudhury, B.K. Sarma. Bull. Mater. Sci., **32**, 43 (2009). DOI: 10.1007/s12034-009-0007-y
- [41] M. Mozafari, F. Moztarzadeh, D. Vashaei, L. Tayebi. Physica E, **44**, 1429 (2012). DOI: 10.1016/j.physe.2012.03.006
- [42] P. Patnaik. *Handbook of inorganic chemicals* (McGraw-Hill, NY., 2003)
- [43] Л.А. Мануйлов, Г.И. Клоковский. *Физическая химия и химия кремния* (Высшая школа, М., 1962)
- [44] З.Я. Хавин, В.А. Рабинович. *Краткий химический справочник* (Химия, ЛО, 1978)
- [45] A. De Leon, M.C. Acosta-Enríquez, S.J. Castillo, A. Apolinar-Iribe. J. Sulfur Chem., **33**, 391 (2012). DOI: 10.1080/17415993.2012.689481
- [46] T. Tohidi, K. Jamshidi-Ghaleh, A. Namdar, R. Abdi-Ghaleh. Mater. Sci. Semicond. Process., **25**, 197 (2014). DOI: 10.1016/j.mssp.2013.11.028
- [47] E. Pentia, L. Pintilie, T. Botila, I. Pintilie, A. Chaparro, C. Maffiotte. Thin Solid Films, **434**, 162 (2003). DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00449-8
- [48] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. Изв. АН. Сер. хим., **7**, 1523 (2014). [V.F. Markov, L.N. Maskaeva. Russ. Chem. Bull., **62**, 1523 (2014). DOI: 10.1007/s11172-014-0630-7]
- [49] A. De Leon, M.C. Acosta-Enríquez, S.J. Castillo, A. Apolinar-Iribe. J. Sulfur Chem., **33**, 391 (2012). DOI: 10.1080/17415993.2012.689481
- [50] В.В. Подлипов, В.А. Колпаков, Н.Л. Казанский. Компьютерная оптика, **40**, 830 (2016). DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-6-830-836
- [51] A. Keller, S. Facsko, W. Möller. J. Phys. Condens. Matter., **21**, 495305 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/49/495305
- [52] А.Х. Аюпова, Р.Р. Гарафутдинов, А.В. Чемерис, Р.Ф. Талипов. Вестник Башкирского ун-та, **17**, 1677 (2012).
- [53] B. Duan, J. Zhou, Y. Liu, M. Sun. J. Semicond., **35**, 116001 (2014). DOI: 10.1088/1674-4926/35/11/116001
- [54] M.Y. Mustafa, I. Hilmy, E.Y.T. Adesta. ARPN J. Eng. Appl. Sci., **10**, 9736 (2015).
- [55] М.С. Михайленко, А.Е. Пестов, М.В. Зорина, А.К. Чернышев, Н.И. Чхало, И.Э. Шевчук. Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед., **12**, 25 (2023). DOI: 10.31857/S1028096023120154
- [56] Д.С. Пашкевич. Хим. физ., **38** (11), 23 (2019). DOI: 10.1134/S0207401X19110086 [D.S. Pashkevich. Chem. Phys., **13**, 993 (2019). DOI: 10.1134/S1990793119060083]
- [57] В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова. *Золь-гель технология микро- и нанокмполитов* (Лань, СПб, 2013)
- [58] Б.М. Смирнов *Физика фрактальных кластеров* (Наука, М., 1991)
- [59] J. Feder. *Fractals* (Plenum Press, NY., 1988)
- [60] Д.П. Власюк, А.И. Мамыкин, В.А. Мошников, Е.Н. Муратова. ФХС, **41** (5), 745 (2015).
- [61] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski. J. Chem. Phys., **87**, 7315 (1987). DOI: 10.1063/1.453325
- [62] А.Н. Вейс. Научно-технические ведомости СПбГПУ, **213**, 9 (2015).
- [63] L.B. Freund, S. Suresh. *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution* (Cambridge university press, 2004)
- [64] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Е.А. Федорова, М.В. Кузнецов. ЖПХ, **91** (9), 1346 (2018). DOI: 10.1134/S004446181809013X [L.N. Maskaeva, V.F. Markov, E.A. Fedorova, M.V. Kuznetsov. Russ. J. Appl. Chem., **91** (9), 1528 (2018). DOI: 10.1134/S1070427218090161]
- [65] А.Р. Шугуров, А.В. Панин. ЖТФ, **90** (12), 1971 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50112.38-20 [A.R. Shugurov, A.V. Panin. Technical Phys., **65** (12), 1881 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220120257]
- [66] Г.Е. Айвазян. Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН., **53** (1), 63 (2000).
- [67] Н.А. Дюжев, А.А. Дедкова, Е.Э. Гусев, А.В. Новак. Изв. вуз. Электроника, **21** (4), 367 (2016).