

## Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом

© Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>, Е.В. Мостовщикова<sup>3</sup>, В.Ф. Марков<sup>1,2</sup>, В.И. Воронин<sup>3</sup>, А.В. Поздин<sup>1</sup>,  
И.О. Селянин<sup>4</sup>, А.И. Михайлова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России,  
620062 Екатеринбург, Россия

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

<sup>4</sup> Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620990 Екатеринбург, Россия

E-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2021 г.

В окончательной редакции 16 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

В настоящей работе, являющейся продолжением исследований по легированию химически осажденных слоев PbS(I), обсуждается влияние ионов кобальта на их морфологические, структурные, оптические и фотоэлектрические свойства. Элементным энергодисперсионным анализом показано, что кобальт обнаруживается в пленках при концентрации его хлорида в реакционной смеси  $\geq 0.04$  моль/л. Полученные пленки PbS(I,Co) сохраняют кубическую B1 структуру (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Установлена тенденция повышения ширины запрещенной зоны пленок PbS(I,Co) от 0.57 до 0.75 эВ с ростом в них содержания наночастиц с 1 до  $\sim 8\%$  при 1.5-часовом осаждении и от 0.57 до 0.68 эВ — с 13 до  $\sim 28\%$  при 3-часовом процессе. На концентрационной зависимости вольтовой чувствительности пленок PbS(I,Co), осажденных в течение 1.5 ч, наблюдаются два максимума, соответствующие 1 и 4% содержанию в них наночастиц. При трехчасовом процессе синтеза отмечено резкое снижение фотоответа с увеличением содержания частиц нанодиапазона до  $\sim 13$ –28% в слоях PbS(I,Co). Показано, что плотность фототока снижается с увеличением содержания наночастиц в пленках в ряду PbS(Co)  $\rightarrow$  PbS  $\rightarrow$  PbS(I,Co)  $\rightarrow$  PbS(I).

**Ключевые слова:** сульфид свинца, химическое осаждение, легирование кобальтом, морфология пленок, структурные свойства, ширина запрещенной зоны, вольтовая и токовая фоточувствительность.

DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51560.9706

### 1. Введение

Тонкие пленки PbS широко используются в оптоэлектронике и сенсорике в качестве материалов ИК-детекторов, оптических переключателей, эффективных устройств преобразования солнечного излучения, химических сенсоров, датчиков температуры и открытого пламени [1–8].

Эффективным инструментом изменения полупроводниковых и фотоэлектрических свойств слоев PbS является их легирование путем введения в реакционную смесь в процессе химического осаждения добавок солей металлов. Такой прием обеспечивает возможность получения высокофункциональных пленок в одну технологическую стадию, исключая дополнительный процесс сенсбилизации.

Во многих публикациях [9–14] при легировании сульфида свинца катионами  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ga^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  увеличение ширины запрещенной зоны, повышение коэффициента преобразования солнечного излучения и фотопроводимости слоев объясняется, в частности, уменьшением размеров кристаллитов в слое.

Результаты наших предыдущих исследований [15–17] показали, что вводимые допанты активно влияют непосредственно на сам процесс химического осаждения пленок. Так, введение анионосодержащей компоненты соли в виде галогенидов ( $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $NH_4I$ ) либо катионов щелочных металлов (лития, натрия, калия) изменяет кинетику осаждения PbS, увеличивая индукционный период и снижая скорость образования сульфидной фазы. При этом изменяются кристаллическая структура, размер и форма зерен, формирующих слой сульфида свинца, что приводит к сенсбилизации пленок к излучению в ближнем ИК-диапазоне спектра и повышению фотоответа. Так, натурные испытания фоторезисторов на основе легированных галогенами пленок PbS показали их высокие пороговые характеристики (вольт-ваттную чувствительность, обнаружительную способность, постоянную времени) в диапазоне 333–393 К, что демонстрирует широкие перспективы практического использования в качестве быстродействующих пожарных извещателей пламени [4].

Увеличению индукционного периода образования твердой фазы PbS способствует также введение в ре-

акционную смесь хлоридов щелочноземельных металлов (Ca, Sr и Ba) [18,19]. Проведенные комплексные исследования синтезированных пленок, легированных этими элементами, свидетельствуют об эволюции их морфологических и структурных характеристик (параметра решетки, микродеформаций, степени текстурированности) и, следовательно, влияют на их оптические и фоточувствительные свойства.

В свою очередь, сравнительный термодинамический анализ эффективных произведений растворимости PbS и сульфидов меди(II) или галлия демонстрирует подтвержденное экспериментально увеличение скорости зарождения твердой фазы путем образования первичных центров зародышеобразования за счет сульфидной фазы металлов-допантов, имеющих более низкие значения произведения растворимости по сравнению с PbS [20]. Проведенные в работе [20] измерения фотоэлектрических характеристик пленок сульфида свинца, осажденных в присутствии солей  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ , свидетельствуют о трех-четырёхкратном снижении их вольт-ваттной чувствительности к ближнему ИК-излучению по сравнению со слоями, синтез которых проходил при введении солей магния, кальция и кадмия, замедляющих процесс образования сульфидной фазы.

В работе [21] установлено влияние концентрации  $\text{FeCl}_2$  в реакционной смеси на полупроводниковые свойства PbS, в частности, на ширину запрещенной зоны пленок PbS:Fe, а также на интенсивность примесных полос поглощения из-за изменений в зонной структуре при нахождении ионов железа в междоузлиях и в позиции  $\text{Pb}^{2+}$  в кристаллической решетке сульфида свинца. Скорость роста примесных полос поглощения в оптических спектрах пленок PbS:Fe позволила предположить, что фотопроводимость обусловлена в основном носителями заряда, создаваемыми ионами железа [22].

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что введение легирующих примесей в полупроводниковые слои PbS, реализуемое в процессе их химического осаждения, является достаточно эффективным приемом модификации свойств. Практическая значимость и открывающиеся перспективы легирования пленок сульфида свинца стимулируют поиск и исследование новых допантов для придания пленкам одного из наиболее востребованных узкозонных полупроводников практически важных фотоэлектрических и электрофизических свойств.

В настоящей работе, являющейся продолжением исследований по легированию пленок сульфида свинца при химическом осаждении, рассмотрено влияние на их морфологию, структурные, электрофизические и фотоэлектрические свойства ионов кобальта.

## 2. Методика эксперимента

Тонкопленочные слои сульфида свинца синтезировали химическим осаждением из водных растворов,

содержащих 0.04 моль/л ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 0.3 моль/л цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 4.0 моль/л гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0.15 моль/л  $\text{NH}_4\text{I}$  и 0.58 моль/л тиомочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . Легирование пленок PbS кобальтом  $\text{Co}^{2+}$  в процессе химического осаждения осуществляли путем дополнительного введения в реактор от 0.012 до 0.12 моль/л соли  $\text{CoCl}_2$  при их осаждении в течение 1.5 ч и от 0.08 до 0.16 моль/л при 3-часовом процессе синтеза. Все пленки осаждали на предварительно обезжиренные подложки из стекла в жидкостном термостате „ТС-ТБ-10“ при 353 К, обеспечивающем точность поддержания температуры  $\pm 0.1$  К. Для слоев сульфида свинца, осажденных из реакционной смеси без введения солей допантов, использовали обозначение PbS, осажденных в присутствии иодида аммония PbS(I), хлорида кобальта (II) PbS (Co), иодида аммония и хлорида кобальта PbS (I, Co).

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  $2\theta$  от 20 до 100° с шагом 0.01° и скоростью съемки 0.5 об/мин на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония). Для уточнения структурных параметров синтезированных пленок использовали метод полнопрофильного анализа Ритвелда [23,24] с применением программы Fullprof [25]. Для разделения вкладов размера зерен и деформации в изучаемых пленках в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона–Холла (conventional Williamson–Hall plot) [26]:

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

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

Оптические исследования пленок проводили в ближнем ИК-диапазоне в интервале  $0.2 < E < 1.4$  эВ при 300 К с использованием призмного спектрометра. Спектры поглощения  $\alpha(E)$  рассчитывали 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  $R_d$ , вольтовую 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/см<sup>2</sup>.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок PbS, PbS(I), PbS(Co) и PbS(I, Co) регистрировали при температуре 298 К в диапазоне приложенного напряжения от  $-10$  до  $10$  В с шагом 100 мВ двухзондовым методом как в темноте, так и при освещенности 100 мВт/см<sup>2</sup> пучком света от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR. Величину силы тока определяли источником-измерителем Keithley 2450.

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

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Исследование морфологии

Химическим осаждением при варьировании концентрации соли  $\text{CoCl}_2$  от 0.001 до 0.16 моль/л при фиксированных концентрациях остальных компонентов в цитратно-аммиачной реакционной ванне получены пленки PbS(I, Co) серого цвета с хорошей адгезией к стеклянной подложке. Концентрационные зависимости толщины пленок PbS(I, Co), полученных при длительности процесса 1.5 и 3 ч, показаны на рис. 1.

Характер обсуждаемых зависимостей существенно различается. При химическом осаждении в течение 1.5 ч повышение содержания соли хлорида кобальта в реакторе до 0.02 моль/л приводит к резкому снижению толщины полупроводникового слоя от 475 и до 370 нм. Дальнейшее повышение концентрации соли кобальта в реакторе до 0.12 моль/л обеспечивает увеличение толщины слоя до  $\sim 430$  нм. При более длительном синтезе (3 ч) в интервале концентраций 0.04–0.12 моль/л  $\text{CoCl}_2$  толщина сформированной пленки практически не меняется, составляя  $\sim 470$  нм. Дальнейшее повышение содержания соли кобальта до 0.16 моль/л сопровождается снижением толщины слоя до 400 нм, что связано с перераспределением сульфидной фазы в объем реактора вследствие ускорения процесса химического осаждения в этих условиях из-за более интенсивного зародышеобразования.

Микроструктуру пленок PbS(I) и PbS(I, Co) в виде электронно-микроскопических изображений и гистограммы распределения в них частиц по размерам иллюстрирует рис. 2. Повышение содержания  $\text{CoCl}_2$  в реакторе в пределах 0.008–0.016 моль/л при длительности осаждения 1.5 ч и в концентрационном диапазоне 0.08–0.12 моль/л при 3-часовом синтезе заметно отражается на морфологии и размере зерен.

При этом пленка сульфида свинца, легированная только иодом PbS(I), представляет собой достаточно однородную микроструктуру со средним размером зерен 150–200 нм ( $\sim 70\%$ ) и единичными глобулами диаметром до  $\sim 1$  мкм с содержанием до  $\sim 18\%$  наноразмерных частиц. Проанализируем влияние на процесс содержания хлорида кобальта в реакционной ванне, а также длительности процесса химического осаждения. Видно, что при осаждении в течение 1.5 ч повышение концентрации  $\text{CoCl}_2$  в реакторе способствует формированию частиц в достаточно широком размерном интервале — 100–400 нм, доля которых возрастает от 75 (0.008 моль/л) до 95% (0.016 моль/л). Увеличение длительности процесса до 3 ч сопровождается практически в том же концентрационном диапазоне повышением однородности частиц PbS(I, Co). Диапазон их размеров сужается до 100–250 нм (75–78%). При этом доля частиц размером до 100 нм увеличивается при осаждении в течение 1.5 ч от 1–8 до 13–28% при 3-часовом синтезе.

Таким образом, видно, что в результате введения в реакционную ванну хлорида кобальта (II) происходит формирование более однородной микроструктуры пленки PbS(I, Co), сопровождающееся увеличением содержания в ней наночастиц.

Исследование элементного состава обсуждаемых пленок по всей площади поверхности пленки проводили на содержание основных химических элементов (Pb, Co, S, I) с использованием энергодисперсионного анализа. Элементный анализ легированного иодом слоя PbS(I) свидетельствует о том, что как отдельные глобулы, так и поверхность состоят преимущественно из свинца и серы, содержание которых в среднем по десяти измерениям составило 49.8 и 48.3 ат% соответственно, а содержание иода  $\sim 1.9$  ат% (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют о некоторой нестехиометрии химического состава синтезированных пленок PbS(I): соотно-

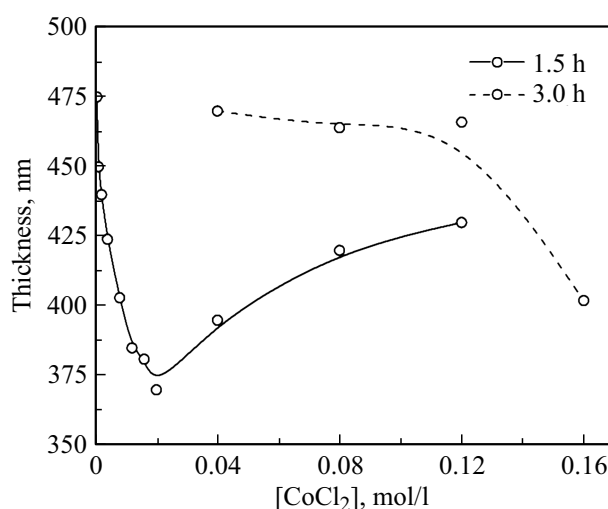
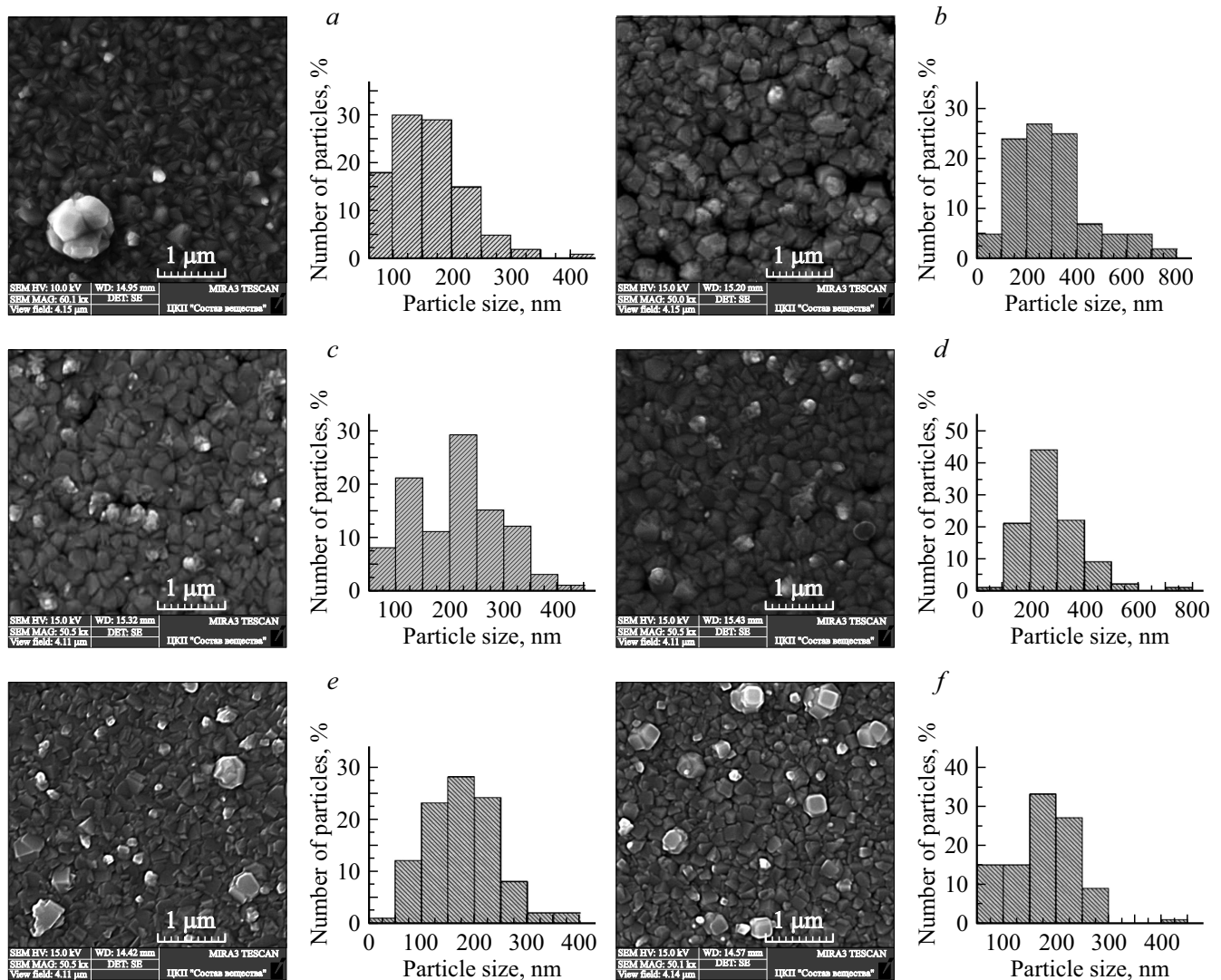


Рис. 1. Зависимость толщины пленок PbS(I, Co) от концентрации  $\text{CoCl}_2$  в реакционной ванне при длительности химического осаждения 1.5 и 3 ч.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения пленок PbS(I) (a), PbS(I,Co), осажденных из реакционной ванны, содержащей, моль/л: 0.008 (b), 0.012 (c), 0.016 (d), 0.08 (e), 0.12 (f), и гистограммы распределения в них частиц по размерам. Пленки (a–d) и (e, f) получены химическим осаждением в течение 1.5 и 3 ч соответственно.

шение металла к халькогену составило 1.03, что может быть связано с образованием в пленке иодсодержащих соединений металла или дефектностью кристаллической структуры.

Энергодисперсионный элементный микроанализ показал, что в слоях, легированных одновременно иодом и кобальтом PbS(I,Co), повышение в реакторе концентрации  $\text{CoCl}_2$  с 0.008 до 0.040 моль/л приводит к уменьшению содержания свинца с 48.37 до 46.35 ат% с одновременным повышением содержания серы от 49.46 до 52.86 ат% и снижением содержания иода с 2.17 до 0.7 ат%. (табл. 1). Причем только в одной точке из 10 при концентрации 0.04 моль/л  $\text{CoCl}_2$  обнаружено 0.87 ат% кобальта при среднем его содержании 0.09 ат%. Введение в реактор меньших концентраций соли либо не обеспечивает вхождение кобальта в пленку, либо пе-

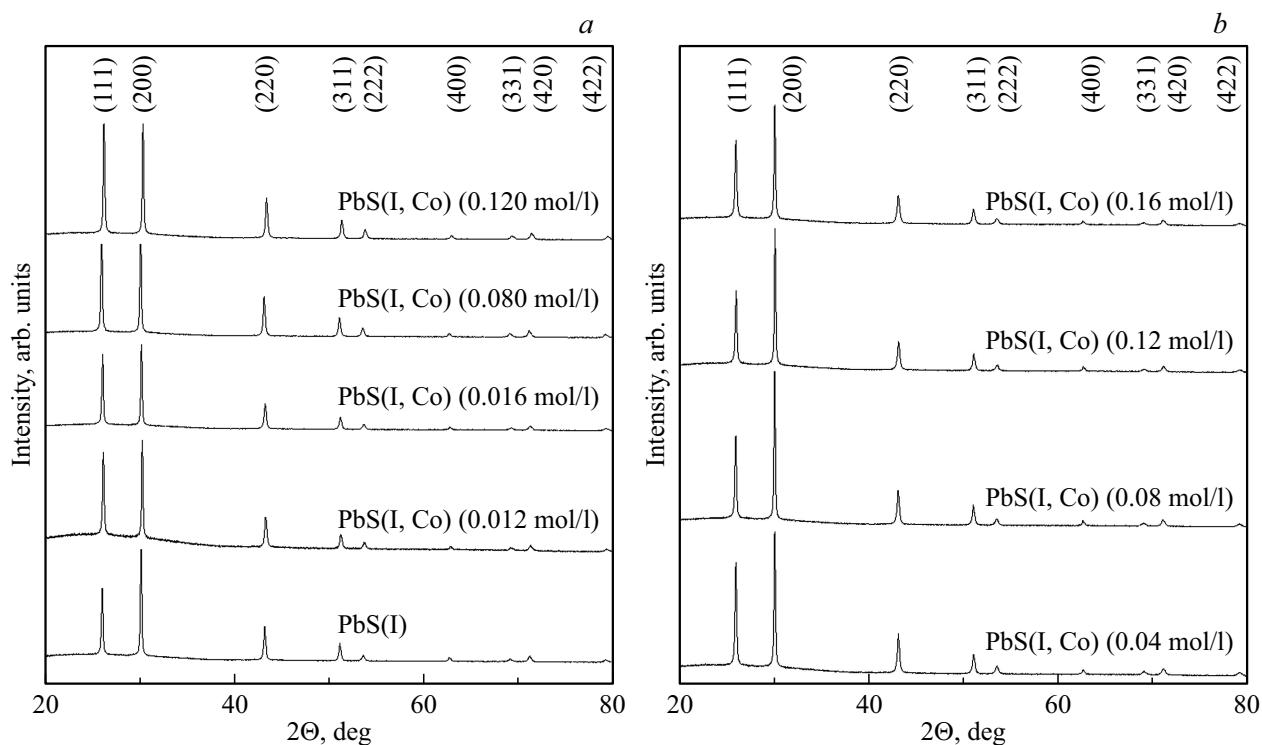
реходный металл не обнаруживается вследствие слабой чувствительности EDX анализа.

При осаждении пленок в течение 1.5 ч по мере повышения соли кобальта  $\text{CoCl}_2$  (с 0.008 до 0.04 моль/л)

**Таблица 1.** Элементный состав пленок PbS(I) и PbS(I,Co)

Элемент, ат%	[ $\text{CoCl}_2$ ], моль/л						
	0	0.008	0.012	0.016	0.040	0.08*	0.12*
Pb	49.8	48.37	48.29	48.06	46.35	47.17	47.3
S	48.3	49.46	49.76	50.20	52.86	51.83	51.52
I	1.9	2.17	1.95	1.74	0.7	0.90	1.1
Co	–	–	–	–	0.09	0.1	0.08
(Pb + Co)/S	1.03	0.98	0.97	0.96	0.88	0.91	0.92

*Примечание.* \* Длительность химического осаждения пленок PbS(I,Co) — 3 ч.



**Рис. 3.** Рентгенограммы пленок PbS(I) и PbS(I, Co), осажденных в течение 1.5 (a) и 3 ч (b) из реакционной ванны с различным содержанием CoCl<sub>2</sub>.

соотношение (Pb + Co)/S постепенно уменьшается с 0.98 до 0.88. В свою очередь при проведении 3-часового осаждения в присутствии фиксированной концентрации иодида аммония и хлорида кобальта (0.08 и 0.12 моль/л) содержание металла-допанта в слое несколько увеличивается по сравнению с менее длительным процессом синтеза. При этом соотношение суммы металлов с халькогеном (Pb + Co)/S находится в пределах 0.91–0.92.

Оценивая результаты элементного анализа, необходимо заметить, что среднее содержание кобальта обнаруженное в пленках PbS(I, Co), синтезированных из реакционных ванн с концентрацией 0.080 и 0.12 моль/л CoCl<sub>2</sub>, составило соответственно 0.1 и 0.08 ат%. При этом легированные кобальтом пленки PbS(I, Co) по результатам оценки их типа проводимости обладали проводимостью *p*-типа в отличие от нелегированной пленки PbS. Аналогичный эффект был обнаружен нами ранее в пленках PbS, легированных кальцием [18] и железом (II) [21].

### 3.2. Кристаллическая структура

Для идентификации структурных различий осаждаемых в присутствии хлорида кобальта пленок PbS нами был использован метод рентгенофазового анализа. На рис. 3 приведены рентгенограммы пленок сульфида свинца, легированных только иодом PbS(I) и одновременно иодом и кобальтом PbS(I, Co) в процессе химиче-

ского осаждения в течение 1.5 (рис. 3, a) и 3 ч (рис. 3, b) на подложки из стекла.

Спектр рентгеновской дифракции пленок PbS(I) и PbS(I, Co) содержит набор дифракционных отражений, характерных кубической гранцентрированной структуре *B1* (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ). Изотропный фон рентгенограмм с достаточно небольшой шириной рефлексов и отсутствие диффузного гало позволяет констатировать, что исследуемые легированные слои являются поликристаллическими и однофазными.

Уточненные параметры кристаллической решетки пленок PbS(I, Co) с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда, адаптированного к компьютерной программе FullProf, приведены в табл. 2. Для большинства тонкопленочных слоев параметры кристаллической решетки пленок PbS(I, Co) меньше периода элементарной ячейки слоя PbS, легированного иодом ( $a_{B1} = 0.59377(6)$  нм). Исключение представляют пленки PbS(I, Co), синтезированные в течение 1.5 ч из реакционных ванн с содержанием 0.012 ( $a_{B1} = 0.59408(1)$  нм) и 0.020 моль/л ( $a_{B1} = 0.59451(4)$  нм) CoCl<sub>2</sub> при фиксированных концентрациях остальных компонентов.

Известно, что радиус иона кобальта Co<sup>2+</sup> (0.072 нм) значительно меньше радиуса иона свинца Pb<sup>2+</sup> (0.119 нм). Можно было бы предположить определенную вероятность замещения „хозяина“ кристаллической решетки металлом-допантом с образованием твердого раствора Co<sub>*x*</sub>Pb<sub>1-*x*</sub>S, связанное с уменьшением периода

**Таблица 2.** Параметр решетки  $a_{B1}$ , количество зерен с преимущественной ориентацией  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ , параллельной плоскости подложки  $T_{(111)}$  и  $T_{(200)}$ , среднее значение микродеформаций в кристаллической решетке  $\Delta d/d$  ( $\Delta d$  — отклонение от среднего значения межплоскостного расстояния  $d$ ) и размер областей когерентного рассеяния ОКР ( $D$ ) пленок PbS(I) и PbS(I, Co)

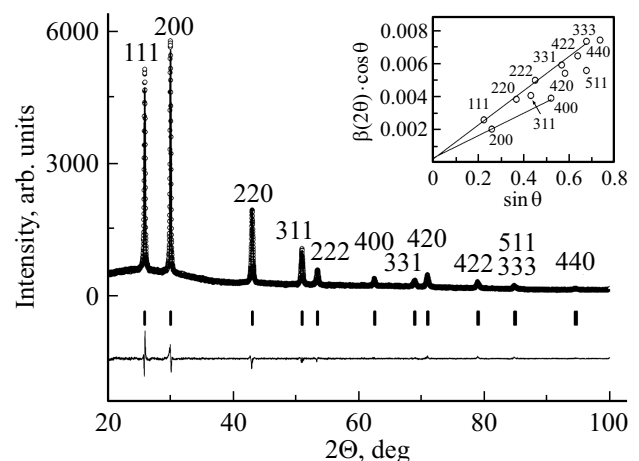
[CoCl <sub>2</sub> ], моль/л	$a$ , нм	$\Delta d/d \cdot 10^4$	$T_{(200)}$ , %	$T_{(111)}$ , %	$D$ , нм
Синтез 1.5 ч					
0	0.59377(6)	25 ± 5	29.2 ± 0.3	—	495 ± 20
0.012	0.59408(1)	22.1 ± 4	9.4 ± 0.1	—	227 ± 10
0.016	0.59368(8)	24.3 ± 5	16.2 ± 0.2	—	330 ± 15
0.020	0.59451(4)	34.1 ± 6	16.1 ± 0.2	—	235 ± 10
0.040	0.59339(8)	19.2 ± 4	0.4 ± 0.04	—	478 ± 20
0.080	0.59358(5)	21.3 ± 4	7.0 ± 0.1	—	462 ± 20
0.120	0.59352(6)	23.1 ± 5	—	16.4	420 ± 20
Синтез 3 ч					
0.04	0.593506(7)	26.4 ± 4	22.4 ± 0.2	—	408 ± 20
0.08	0.593569(7)	23.4 ± 4	27.9 ± 0.3	—	231 ± 10
0.12	0.593611(8)	16.7 ± 3	33.0 ± 0.3	—	217 ± 10
0.16	0.593603(8)	29.8 ± 5	22.9 ± 0.2	—	396 ± 20

кристаллической решетки. Однако рентгеноструктурные исследования не дают однозначного ответа об образовании твердого раствора замещения, поскольку содержание присутствующих в тонкопленочных слоях легирующих примесей кобальта и иода изменяется одновременно (табл. 1). Установленные параметры кристаллической решетки синтезированных соединений PbS(I, Co) свидетельствуют лишь о структурной модификации полупроводниковых слоев. Имеющее место превышение периода кристаллической решетки по сравнению с PbS(I) можно объяснить внедрением ионов  $Co^{2+}$  в междоузлия с одновременным возникновением вакансий в подрешетке свинца.

Кроме того, проведенный полнопрофильный анализ рентгенограмм показал различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$  в синтезированных пленках, что обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией в них зерен. В пленке нелегированного кобальтом сульфида свинца PbS(I) 29.2% кристаллитов, из которых она сформирована, ориентированы плоскостью  $(200)_{B1}$ , т.е. параллельно плоскости подложки, а остальные хаотично расположены на поверхности. После легирования кобальтом тонкопленочного слоя PbS(I) уменьшается доля кристаллитов, растущих плоскостью  $(200)_{B1}$  до 0.4–16.2%, с синхронным повышением хаотически расположенных агрегатов в структуре пленки. Однако при максимальной концентрации соли кобальта (0.12 моль/л) в реакторе и такой же длительности осаждения (1.5 ч) наблюдается переориентация кристаллитов и рост их плоскостью  $(111)_{B1}$ . Более длительное химическое осаждение и введение кобальта до 0.08–0.10 ат% способствует увеличению доли кристаллитов, растущих плоскостью

$(200)_{B1}$  до 22.4–33.0%, упорядочивая кристаллическую структуру тонкопленочного покрытия сульфида свинца.

Как известно, основными причинами уширения рефлексов являются малый размер зерен  $D$  (точнее области когерентного рассеяния ОКР) и микронапряжения в объеме материала. Разделение их вклада, выполненное методом Уильямсона–Холла, показано на вставке рис. 4. Для примера приведен анализ рентгенограммы пленки PbS(I, Co), осажденной в течение 1.5 ч из реакционной ванны с содержанием 0.04 моль/л  $CoCl_2$ , а на вставке — зависимость физического уширения от угла в виде



**Рис. 4.** Рентгенограмма пленки PbS(I, Co), осажденной в течение 1.5 ч из реакционной ванны с содержанием 0.04 моль/л  $CoCl_2$ . Нижняя линия — разница между расчетными и экспериментальными картинами рентгеноструктурного анализа. Штрихами обозначены угловые положения пиков фаз B1. На вставке представлена зависимость  $\beta(2\theta) \cos \theta$  от  $\sin \theta$ .

$\beta(2\theta) \cos \theta$  от  $\sin \theta$ . Подобные процедуры применены к анализу всех дифракционных спектров.

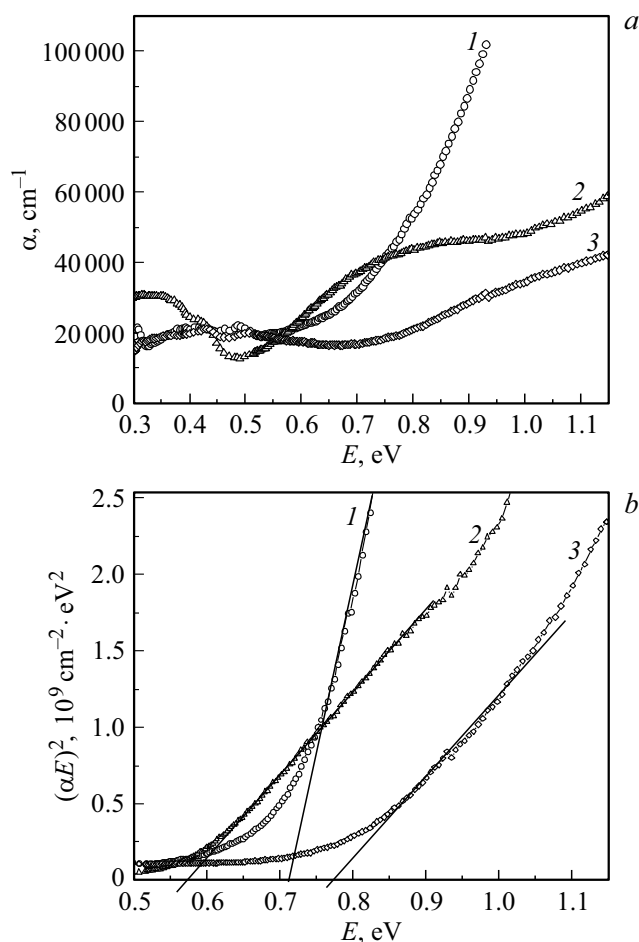
Наклон этих зависимостей указывает на наличие деформаций в объеме пленки, а отсекаемый отрезок на оси ординат ( $\sin \theta = 0$ ) дает их размер  $D$ . Наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости  $\beta(2\theta) \cos \theta$  от  $\sin \theta$ , указывающие на существование деформационной анизотропии в слоях PbS(I,Co), обусловленной возникновением дислокаций. Микродеформации  $\Delta d/d$  в кристаллической решетке слоя PbS(I) после легирования кобальтом снижаются до  $(19.2-24.3) \cdot 10^{-4}$ . Исключение представляет пленка PbS(I,Co), в которой их величина достигает  $34.1 \cdot 10^{-4}$ , что в обоих случаях приводит к искажению кристаллической решетки. Размер зерен ( $D$ ), из которых сформированы обсуждаемые пленки, вначале растет от 227 до 478 нм, затем снижается до 420 нм. При 3-часовом осаждении пленок наблюдается немонотонная зависимость размеров зерна от концентрации  $\text{CoCl}_2$ , но размеры их ниже, чем у слоя, легированного только иодом ( $495 \pm 20$  нм), а микронапряжения, возникающие в них, составляют  $(16.7-29.8) \cdot 10^{-4}$ . Отметим, что размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), полученные из рентгеновских исследований, удовлетворительно согласуются со средними размерами частиц, определенными с помощью растровой микроскопии.

Модификация полупроводникового слоя PbS(I) путем его легирования кобальтом приводит к значительным изменениям фундаментальных свойств исследуемого материала. В соответствии с принципами синергетики неравновесные условия, в которых осуществляется химическое осаждение обсуждаемых тонкопленочных слоев PbS(I,Co), ведут к образованию в них неоднородностей вследствие процессов самоорганизации. Изменения на уровне морфологии, в частности присутствие точечных включений кобальта, а также образование мелких частиц на поверхности зерен (рис. 2, *c, d*) либо неравномерное распределение более крупных кристаллитов (рис. 2, *e, f*) на поверхности подложки приводят к возникновению микронапряжений в объеме материала. Это сопровождается созданием уровней локализованных состояний в запрещенной зоне и, как следствие, изменением свойств, связанных с электронной подсистемой, т. е. оптических и фоточувствительных.

### 3.3. Оптические свойства

Значительный интерес представляло выяснение влияния концентрации соли кобальта и длительности процесса химического осаждения пленок PbS(I,Co) на оптические свойства обсуждаемых полупроводниковых соединений.

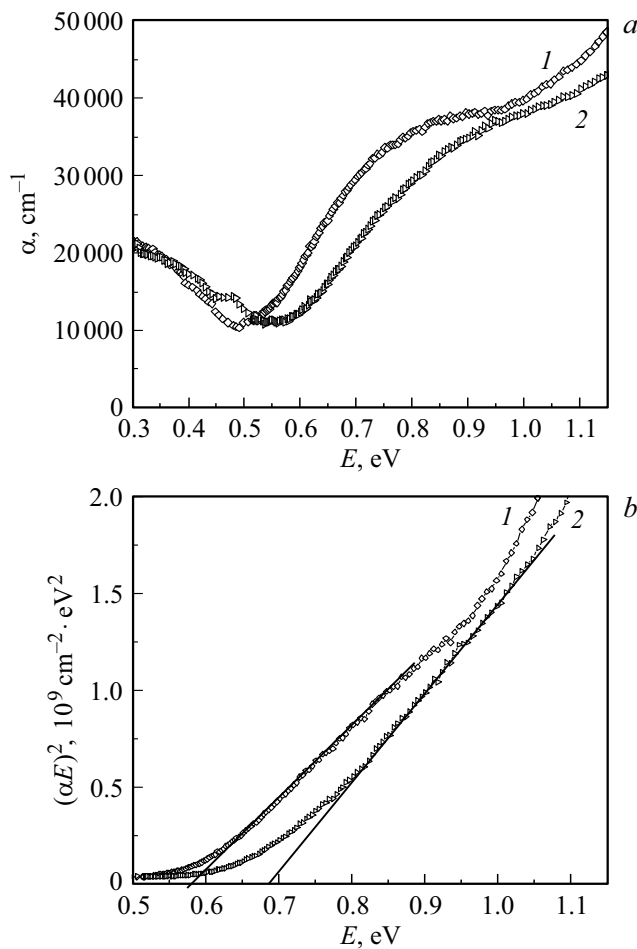
На рис. 5, *a* показаны спектры поглощения пленок PbS(I,Co), осажденных в течение 1.5 ч из реакционных ванн, содержащих 0.012, 0.016 и 0.04 моль/л  $\text{CoCl}_2$ , а на рис. 6, *a* приведены спектры поглощения пленок PbS(I,Co), химическое осаждение которых длилось 3 ч в присутствии 0.08 и 0.12 моль/л хлорида кобальта.



**Рис. 5.** Спектры поглощения пленок PbS(I,Co), синтезированных в течение 1.5 ч из реакционных ванн, содержащих 0.012 (1), 0.016 (2) и 0.04 моль/л (3)  $\text{CoCl}_2$  (*a*), и спектры поглощения тех же пленок, построенные в координатах  $(\alpha E)^2 \sim E$  (*b*).

Зависимость интенсивности полосы поглощения при 0.35 эВ от содержания соли кобальта в реакторе носит немонотонный характер: наибольшая интенсивность наблюдается для пленки, осажденной из ванны, содержащей 0.016 моль/л (1.5 ч) хлорида кобальта. Уменьшение интенсивности этой полосы для пленок, осажденных при добавке 0.012 и 0.04 моль/л  $\text{CoCl}_2$ , коррелирует с увеличением в них доли наночастиц до 4 и  $\sim 8\%$  соответственно. Для сравнения, в слое, полученном при 0.016 моль/л  $\text{CoCl}_2$ , доля нанофазы составляет всего 1%. Корреляция также касается уменьшения параметра решетки, текстурированности и микронапряжений в синтезированных пленках.

Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  полученных пленок PbS(I,Co) спектры поглощения были построены в координатах  $(\alpha E)^2 \sim E$  (рис. 5, *b* и 6, *b*). Экстраполяция линейного участка на ось абсцисс позволяет определить величину  $E_g$ . С увеличением доли наночастиц в пленках PbS(I,Co) 1, 4 и 8% при осаждении в течение 1.5 ч в присутствии 0.016, 0.012



**Рис. 6.** Спектры поглощения пленок PbS(I, Co), синтезированных в течение 3 ч из реакционных ванн, содержащих 0.08 (1), 0.12 моль/л (2)  $\text{CoCl}_2$  (a), и спектры поглощения тех же пленок, построенные в координатах  $(\alpha E)^2 \sim E$  (b).

и 0.04 моль/л хлорида кобальта  $E_g$  увеличивается до 0.57, 0.68 и 0.75 эВ соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается и при 3-часовом химическом осаждении из реакционной ванны, содержащей 0.08 и 0.12 моль/л  $\text{CoCl}_2$ . Доля наночастиц в пленках PbS(I, Co) повышается при этом от 13 до  $\sim 28\%$ , что сопровождается также ростом ширины запрещенной зоны до 0.57 и 0.68 эВ. В последнем случае полученное значение ширины запрещенной зоны, несмотря на сравнительно большее содержание частиц нанодиапазона, обусловлено значительным изменением морфологии тонкопленочного слоя за счет вторичного зародышеобразования, наблюдаемого, в частности, на рис. 2, e и f.

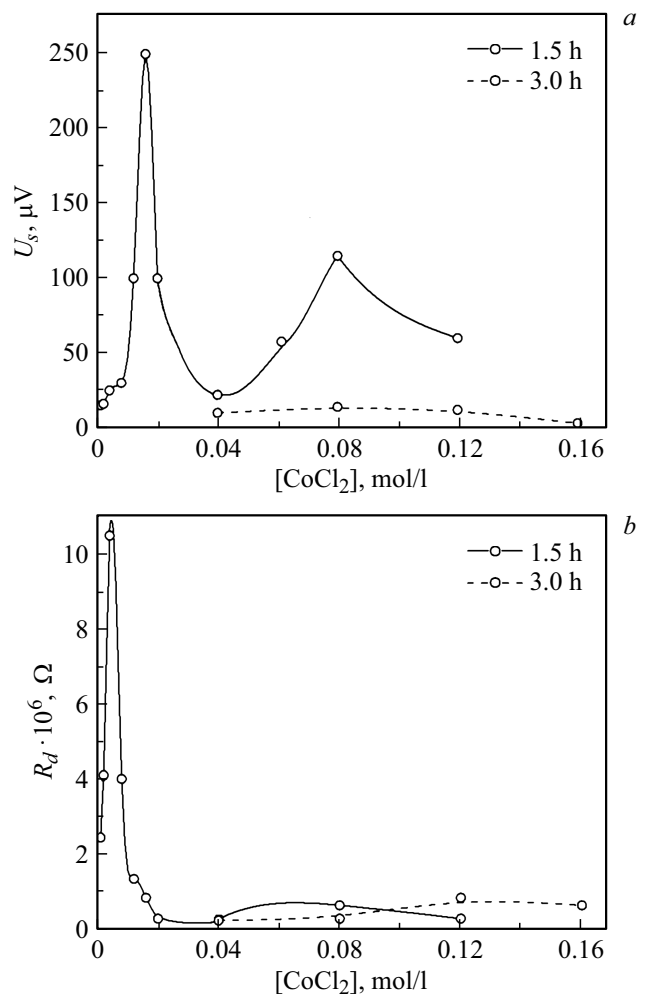
### 3.4. Электрофизические свойства

Путем изменения размеров зерен, их ориентации и легирования можно изменять фотоэлектрические свойства тонкопленочного PbS. Известно, что вольтовая чувствительность  $U_s$  и темновое сопротивление  $R_d$  поликристаллических тонкопленочных соединений прояв-

ляют высокую восприимчивость даже к тысячным или сотым долям процента присутствия примесей, меняя тип проводимости полупроводника. Как было установлено нами ранее [18,19], при легировании пленок PbS иодом установлена инверсия типа проводимости от электронного к дырочному ( $n \rightarrow p$ ). Все пленки, полученные в присутствии хлорида кобальта (II) и иодида аммония — PbS(I, Co), обладают  $p$ -типом проводимости.

Динамика изменения фотоэлектрических свойств элементов  $(5 \times 5) \text{ мм}^2$  на основе слоев PbS(I, Co) от содержания хлорида кобальта (II) в реакционной ванне показана на рис. 7. На зависимости вольтовой чувствительности  $U_s$  как функции концентрации хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2$  в реакционной ванне пленок PbS(I, Co), химическое осаждение которых длилось 1.5 ч, наблюдаются два максимума 250 мкВ (0.016 моль/л) и 120 мкВ (0.08 моль/л). Экстремумы соответствуют минимальному содержанию наночастиц, т.е. 1 и 4%, а темновое сопротивление составляет 1.5 и 0.8 МОм на квадрат соответственно.

После 3-часового осаждения слой PbS(I, Co), толщина которых превышает 1.5-часовые пленки примерно



**Рис. 7.** Изменение вольтовой чувствительности  $U_s$  (a) и темнового сопротивления  $R_d$  (b) элементов  $(5 \times 5) \text{ мм}^2$  на основе пленок PbS(I, Co) от концентрации  $\text{CoCl}_2$  в реакционной ванне.



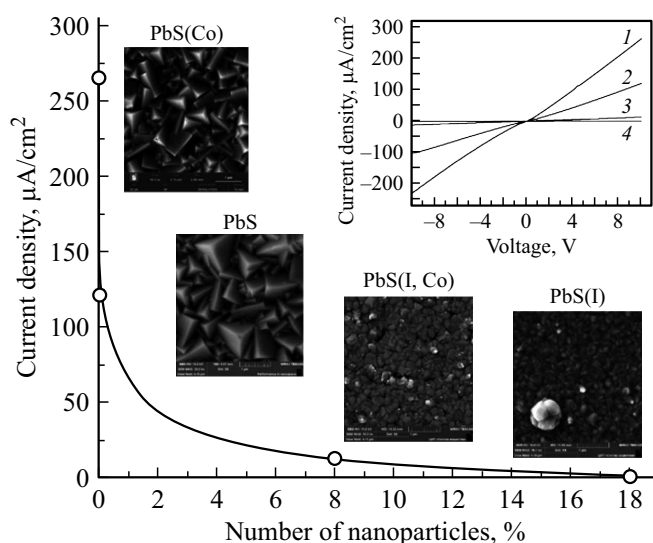
на  $\sim 50\text{--}100$  нм, обладают более слабым фотоответом. Их вольтовая фоточувствительность не превышает  $30$  мкВ при темновом сопротивлении  $R_d \leq 0.8$  МОм на квадрат. Отметим, что количество наночастиц в этих пленках составляет  $\sim 13\text{--}28\%$  от общего числа.

Анализ приведенных результатов по фотоэлектрическим свойствам пленок  $\text{PbS(I, Co)}$  показывает существенное влияние размеров кристаллитов, формирующих слой, оценка которых проведена в работе с помощью растровой электронной микроскопии. Сопоставление фоточувствительных свойств пленок  $\text{PbS(I, Co)}$  с их микроструктурой (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что уменьшение содержания наночастиц в слое сопровождается ростом вольтовой чувствительности слоев при легировании их кобальтом в процессе синтеза. Выявленная зависимость не согласуется с выдвинутой ранее [27,28] гипотезой повышения фоточувствительности полупроводниковых пленок сульфида свинца по барьерному механизму.

Одной из причин уменьшения фотоответа при возрастании доли частиц наномасштабного диапазона может быть снижение концентрации носителей, участвующих в фотопроводимости, при увеличении удельной поверхности осаждаемых пленок вследствие интенсификации процесса их рекомендации на адсорбированных межзеренными границами примесях.

Световые вольт-амперные характеристики тонкопленочных слоев  $\text{PbS(Co)}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbS(I, Co)}$  и  $\text{PbS(I)}$  демонстрируют линейную зависимость выходного тока, генерируемого при освещении элемента  $(5 \times 5)$  мм<sup>2</sup>, от падения напряжения на этой нагрузке (см. вставку на рис. 8). Фототок определяется размерами кристаллитов, которые можно изменять, проводя легирование пленок сульфида свинца кобальтом  $\text{PbS(Co)}$  либо одновременно кобальтом и иодом  $\text{PbS(I, Co)}$ , либо иодом  $\text{PbS(I)}$ . На рис. 8 приведена зависимость плотности фототока от количества наночастиц, входящих в состав пленок, с их микроизображениями, свидетельствующими об изменении морфологии.

Необходимо отметить, что в пленках  $\text{PbS(Co)}$  и  $\text{PbS}$  наночастицы практически отсутствуют, в то же время при освещении первой пленки плотность тока составила  $265.5$ , а второй фактически вдвое меньше —  $121.5$  мкА/см<sup>2</sup>. Эффект повышения фототока в пленках сульфида свинца, обнаруженный при легировании донорной примесью в виде хрома (III) [29] и кобальта (II) [30], объясняется тем, что оба переходных элемента усиливают взаимодействие пленки  $\text{PbS}$  с падающим светом, сопровождающееся генерацией фотоносителей внутри системы путем возбуждения электронов и их переходом в зону проводимости. Предположения, высказанные в этой публикации, позволяют объяснить максимальную плотность фототока в слое  $\text{PbS(Co)}$ , содержащем кобальт по сравнению с нелегированной пленкой  $\text{PbS}$ . В свою очередь, возникновение слабого фототока в поверхностных слоях  $\text{PbS(I, Co)}$  и  $\text{PbS(I)}$  связано, в первую очередь, с влиянием акцепторной примеси иода, приводящей к снижению концентрации носителей в зоне проводимости исследуемых полупроводниковых матери-



**Рис. 8.** Зависимость плотности фототока от количества наночастиц в слое и микроизображения пленок  $\text{PbS(Co)}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbS(I, Co)}$   $\text{PbS(I)}$ . На вставке — вольт-амперные характеристики пленок  $\text{PbS(Co)}$  (1),  $\text{PbS}$  (2),  $\text{PbS(I, Co)}$  (3)  $\text{PbS(I)}$  (4).

алов. Стоит обратить внимание и на тот факт, что в  $\text{PbS(I, Co)}$  и  $\text{PbS(I)}$  содержится соответственно 8 и 18% наночастиц.

Таким образом, плотность фототока снижается в ряду  $\text{PbS(Co)} \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{PbS(I, Co)} \rightarrow \text{PbS(I)}$ , повторяя идентичную зависимость снижения вольтовой чувствительности с увеличением содержания нанопазы в обсуждаемых слоях.

#### 4. Заключение

Исследовано влияние содержания  $\text{CoCl}_2$  в реакционной ванне на морфологию, гранулометрический и элементный состав пленок  $\text{PbS(I, Co)}$ . При этом, по данным элементного анализа, включение кобальта имеет локальный характер и сопровождается снижением содержания иода с 2.17 до 0.7 ат%, а также соотношения между суммой металлов и халькогеном от 0.98 до 0.88. Повышение концентрации хлорида кобальта в реакторе способствует формированию более однородной микроструктуры слоя  $\text{PbS(I, Co)}$  и росту количества наночастиц до  $\sim 28\%$ .

Рентгеноструктурные исследования пленок  $\text{PbS(I, Co)}$  свидетельствуют о сохранении кубической гранцентрированной структуры  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и их структурной модификации.

Установлена корреляция между шириной запрещенной зоны и количеством частиц нанометрового диапазона, зависящего от морфологии синтезированных пленок. Показано, что с увеличением содержания нанодисперсий в пленках  $\text{PbS(Co)}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbS(I, Co)}$  и  $\text{PbS(I)}$  происходит снижение вольтовой и токовой чувствительности к излучению ближнего ИК-диапазона вследствие интенсификации процесса рекомбинации носителей на примесных атомах, адсорбированных межзеренными границами.

## 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] S. Kouissa, A. Djemel, M.S. Aida, M. A. Djouadi. *Sensors & Transducers*, **193**, 106 (2015).
- [2] V.F. Markov, L.N. Maskaeva. *J. Anal. Chem.*, **56** (8), 754 (2001).
- [3] I.V. Zarubin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, N.V. Zarubina, M.V. Kuznetsov. *J. Anal. Chem.*, **72** (3), 266 (2017).
- [4] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.В. Шнайдер, Р.Х. Сарыева. *Техносферная безопасность*, **1** (6), 32 (2015).
- [5] A.N. Chattarki, S.S. Kamble, L.P. Deshmukh. *Mater. Lett.*, **67** (1), 39 (2012).
- [6] L.F. Коао, F.B. Dejene, H.C. Swart. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 1747 (2014).
- [7] K.C. Preetha, K. Deepa, A.C. Dhanya, T.L. Remadevi. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **73** (1), 012086 (2015).
- [8] B.A. Ezekoye, T.M. Emeakaroha, V.A. Ezekoye, K.O. Ighodalo. *Int. J. Phys. Sci.*, **10** (13), 385 (2015).
- [9] M. Portillo, X. Chavez, H. Mathew. *Superlatt. Microstr.*, **109**, 423 (2017).
- [10] R. Li, W. Li, M. Liu, Q. He, Y. Wang, Q. Zhan, T. Wang. *ES Mater. Manuf.*, **4**, 38 (2019).
- [11] E. Yücel, Y. Yücel. *Optik — Int. J. for Light and Electron Optics*, **142**, 82 (2017).
- [12] E. Yücel, Y. Yücel. *Ceramics Int.*, **43** (1), 407 (2017).
- [13] Reshmi Radhakrishnana, Hiba Rahmana, S. Dhanya, R. Geetha, Nafsia Karima, K. Faseela, P.V. Sreenivasanb, B. Pradeepc, Rachel Reena Philipa. *AIP Conf. Proc.*, **1391**, 755 (2011).
- [14] O. Portillo Moreno, R. Gutierrez Perez, M. Chavez Portillo, L. Chaltel Lima, G. Hernández Téllez, E. Rubio Rosas. *Optic*, **127** (22), 10273 (2016).
- [15] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев. *ЖПХ*, **73**, 1256 (2000).
- [16] В.Ф. Марков, А.В. Шнайдер, М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева. *Перспективные матер.*, **3**, 28 (2008).
- [17] Т.А. Алексеева, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Н.А. Третьякова, В.И. Воронин. *Бутлеровские сообщения*, **17** (6), 13 (2009).
- [18] Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. *ФТП*, **53** (2), 174 (2019).
- [19] Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Е.Э. Лекомцева, П.С. Богатова, В.Ф. Марков. *ФТП*, **54** (10), 1041 (2020).
- [20] Л.Н. Маскаева, Н.А. Форостяная, В.Ф. Марков, А.С. Еремина, К.А. Карпов. *Бутлеровские сообщения*, **51** (7), 115 (2017).
- [21] Л.Н. Маскаева, И.В. Ваганова, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Н.А. Чуфарова, А.Д. Кутявина. *ЖФХ*, **94** (12), 1783 (2020).
- [22] E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, L.N. Maskaeva, I.V. Vaganova, N.A. Chufarova, V.P. Glazkov. *J. Anal. Chem.*, **852**, 15693 (2021).
- [23] H.M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (2), 65 (1969).
- [24] D.L. Bush, J.E. Post. *Rev. Mineralogy*, **20**, 369 (1990).
- [25] J. Rodrigues-Carvajal. *Physica B*, **192**, 55 (1993).
- [26] G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953).
- [27] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. *Микроэлектроника*, **17** (5), 399 (1988).
- [28] В.И. Петров, В.А. Прохоров, А.Э. Юнович. *ФТП*, **18** (3), 484 (1984).
- [29] M. Ahmed, M. Rabia, M. Shaban. *RSC Adv.*, **10**, 14458 (2020).
- [30] Arzu Ekinici, Ömer Şahin, Sabit Horoz. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **31**, 1210 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов

## Cobalt-doped chemically precipitated lead sulfide films

L.N. Maskaeva<sup>1,2</sup>, E.V. Mostovshchikova<sup>3</sup>,  
V.F. Markov<sup>1,2</sup>, V.I. Voronin<sup>3</sup>, A.V. Pozdin<sup>1</sup>,  
I.O. Selyanin<sup>4</sup>, A.I. Mikhailova<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Ural Institute of State Fire Service, Emergency Ministry of Russia, 620062 Yekaterinburg, Russia

<sup>3</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 620108 Yekaterinburg, Russia

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

**Abstract** This work is a continuation of studies on the doping of chemically deposited PbS(I) layers and discusses the effect of cobalt ions on films' morphological, structural, optical, and photoelectric properties. Elemental energy–dispersive analysis showed that cobalt was detected in films at the  $\geq 0.04$  mol/l  $\text{CoCl}_2$  concentration in the reaction mixture. The produced PbS(I,Co) films retain the B1 cubic structure (space group). An established trend of the PbS(I,Co) films band gap increase from 0.57 to 0.75 eV is connected with an increase in the content of nanoparticles in them from 1 to  $\sim 8\%$  for deposition during 1.5 h. For a 3-hour process, we also observed a bandgap increase from 0.57 to 0.68 eV corresponding to the fraction rise of nanoparticles — from 13 to  $\sim 28\%$ . The concentration dependence of the PbS(I,Co) films volt sensitivity deposited for 1.5 h exhibits two maxima corresponding to 1 and 4% nanoparticle contents. During a three-hour synthesis process, a sharp photoresponse decrease was noted with an increase in the content of nanoscale particles to  $\sim 13$ – $28\%$  in the PbS(I,Co) layers. We showed that the photocurrent density decreases with an increase in the content of nanoparticles in the films in the series  $\text{PbS}(\text{Co}) \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{PbS}(\text{I,Co}) \rightarrow \text{PbS}(\text{I})$ .