

06;11

Состав и субмикронная структура тонких пленок пересыщенных твердых растворов $Zn_xPb_{1-x}S$

© Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, И.М. Морозова, Н.М. Барбин,
В.Я. Шур, Е.И. Шишкин, Е.С. Самойлова

Уральский государственный технический университет — УПИ,
Екатеринбург

Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

E-mail: mln@ural.ru, idenm@yandex.ru

В окончательной редакции 14 ноября 2007 г.

Гидрохимическим осаждением получены тонкие пленки пересыщенных твердых растворов замещения $Zn_xPb_{1-x}S$, содержащие до 4.1 mol.% ZnS. Экспериментально исследована зависимость структуры и морфологии поверхности от состава пленок. Показано, что увеличение концентрации сульфида цинка приводит к усложнению строения кристаллов, образованию отдельных фрагментов границ зерен с размерами от 60 до 100 nm и изменению электрофизических характеристик слоев.

PACS: 68.37.-d

Образование непрерывного ряда твердых растворов замещения на основе сульфидов свинца и цинка дает возможность регулировать в широких пределах полупроводниковые и электрофизические свойства за счет изменения состава. Это обеспечивает создание новых фоточувствительных материалов и солнечных элементов [1,2], люминесцентных материалов с излучением в широком диапазоне [3], химических сенсоров с оптимальными характеристиками детектирования токсичных газов [4], наноструктурированных катализаторов [5].

Растворимость ZnS в сульфиде свинца в равновесных условиях незначительна и при температуре ниже 770 К не превышает 0.2 mol.% [6]. При повышении температуры до 1270 К она несколько возрастает, но не превышает 1.5 mol.% [7]. Причина этого в неблагоприятных условиях изоморфного замещения свинца атомами цинка в кристаллической решетке PbS. Разница в ионных радиусах цинка и

свинца превышает 62%, а энергия связи в индивидуальных сульфидах отличается на 30%. Кроме того, различны и кристаллические структуры этих материалов: сульфид свинца образует решетку $B1$ (тип NaCl , пр. гр. $Fm\bar{3}m$), а сульфид цинка принадлежит к структурному типу $B3$ (тип сфалерита, пр. гр. $F\bar{4}3m$).

Публикации по направленному синтезу твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ограничиваются рамками геохимических исследований [6], из которых следует, что в высокотемпературных природных условиях отмечается пренебрежимо малая смесимость компонентов системы $\text{PbS}-\text{ZnS}$, увеличивающаяся за счет проявления изоморфизма при относительно низких температурах гидрохимического синтеза. При этом образующиеся соединения классифицируются как метастабильные твердые растворы замещения.

Нами ранее [8] совместным гидрохимическим осаждением PbS и ZnS были получены слои пересыщенных по цинку твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ кубической структуры $B1$ с содержанием замещающего компонента до 2.4 mol.%. Синтез проводился при 353–363 К из реакционной смеси, состоящей из солей свинца и цинка, цитрата натрия, гидроксида аммония, тиомочевины. Установлено, что образование твердого раствора приводит к сенсбилизации пленок сульфида свинца к видимому и ИК-излучению в диапазоне 0.4–2.8 μm .

Однако большой интерес представляет получение пересыщенных твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ с более высоким содержанием цинка в структуре PbS с последующим исследованием состава, морфологии и свойств образующихся слоев. Поставленная цель может быть достигнута за счет увеличения температуры гидрохимического осаждения и использования альтернативного состава реакционной смеси по сравнению с [8].

Формирование пленок твердых растворов в системе $\text{PbS}-\text{ZnS}$ проводили путем совместного гидрохимического осаждения сульфидов свинца и цинка при температуре 368 К в течение 90 min из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца, сульфат цинка, цитрат натрия, этилендиамин и тиомочевину по методике, изложенной в [8]. Использование в качестве лиганда для цинка этилендиамина изменило соотношение концентраций незакомплексованных ионов свинца и цинка в реакционной смеси, а следовательно, и в твердой фазе. Полученные слои имели толщину 300–500 nm.

Кристаллическую структуру тонких пленок исследовали методом рентгенографического анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1. Испол-

зовали излучение Cu с пиролитическим графитом в качестве монохроматора для выделения $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$ -дублета из сплошного спектра. Измерения проводили в интервале углов 2θ от 10° до 100° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ с временем накопления 5 с.

Элементный анализ полупроводниковых пленок выполнен на микроанализаторе Camebax. Для исследования морфологии пленок с нанометровым пространственным разрешением использовался сканирующий зондовый микроскоп Explorer, ThermoMicroscopes, США. Измерения рельефа поверхности в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились с помощью зондов пирамидальной формы, а в режиме бесконтактной АСМ — с помощью зондов конической формы. Радиус закругления острия зондов составлял менее 50 нм. Одновременно с регистрацией рельефа поверхности в режиме контактной АСМ проводились измерения в режиме микроскопии латеральных сил (МЛС), что позволило получить дополнительную информацию о структуре отдельных зерен.

Измерение омического сопротивления образцов пленок проводили в герметичной ячейке из нержавеющей стали универсальным комбинированным прибором Ш-302.

Анализ дифракционных отражений показал, что все полученные пленки принадлежат к кристаллической структуре $B1$ со сдвигом в область дальних углов, что было интерпретировано как результат образования твердых растворов замещения в системе $\text{PbS}-\text{ZnS}$ путем замещения ионов свинца (0.120 нм) в решетке PbS на меньшие по размеру ионы цинка (0.074 нм) [6]. Состав твердых растворов оценивали по изменению периода кристаллической решетки, который находили экстраполяционным методом Нельсона–Ралли [9] с учетом межплоскостных расстояний всех наблюдаемых дифракционных отражений, описываемых функцией псевдо-Фойгта [10]. Максимально достигнутое при соответствующем составе реакционной смеси содержание ZnS в твердом растворе составило 4.1 mol.%, что значительно превышает равновесную растворимость сульфида цинка в PbS в области температур ниже 570 К [7], а также выше на 1.7 mol.%, чем в работе [8], и позволяет говорить о получении сильно пересыщенных по ZnS твердых растворов замещения. Наблюдается экстремальная зависимость содержания замещающего компонента в твердом растворе от его концентрации в реакционной смеси (рис. 1), что является характерной особенностью гидрохимического синтеза [11]. Однако общее содержание цинка

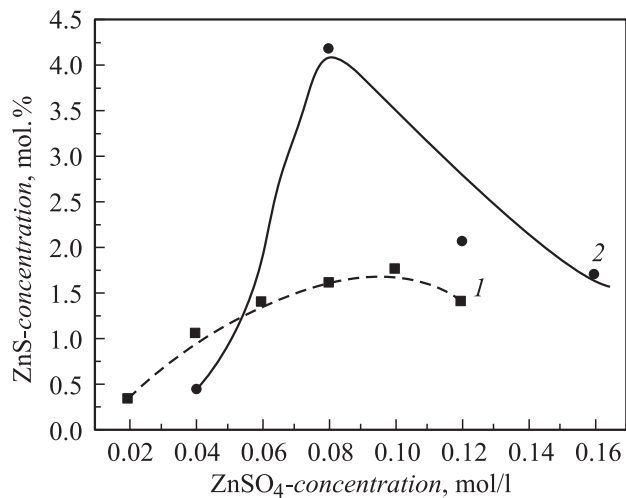


Рис. 1. Зависимость содержания сульфида цинка в твердых растворах $Zn_xPb_{1-x}S$ от концентрации соли цинка в реакционной смеси при $[PbAc_2] = 0.04$ mol/l (1), 0.02 mol/l (2). Температура осаждения — 368 К, время осаждения — 120 min.

в тонких пленках по данным элементного анализа превышало его концентрацию в кубическом твердом растворе. Отсутствие рефлексов сульфида цинка на рентгенограммах свидетельствует о наличии в слоях рентгеноаморфной фазы этого соединения, содержание которой достигало 4.0–4.2 mol.%.

Проведенные измерения рельефа поверхности с помощью АСМ показали, что все исследованные тонкие пленки имеют поликристаллическую структуру с субмикронным размером отдельных зерен (кристаллитов) (рис. 2). Было обнаружено, что морфология слоев существенно изменяется при образовании твердых растворов $Zn_xPb_{1-x}S$ и вхождении ZnS в пленку. Для пленок PbS характерна оgranенная форма зерен со случайной, относительно плоскости пленки, ориентацией кристаллических плоскостей, выходящих на поверхность зерен. Огранка зерен в пленках PbS–ZnS существенно менее выражена. Возрастание содержания рентгеноаморфного сульфида цинка в них усиливает эту особенность.

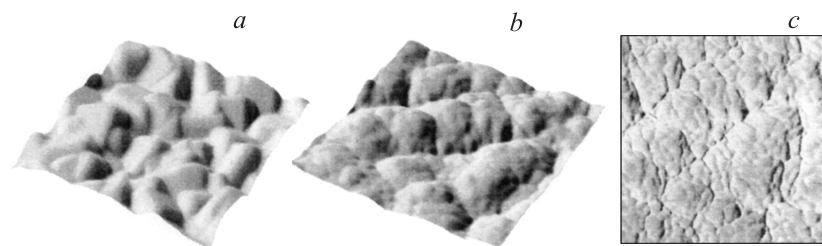


Рис. 2. Рельеф поверхности пленок PbS по результатам измерений с помощью бесконтактной АСМ (а), твердого раствора $Zn_{0.024}Pb_{0.976}S$ при использовании контактной АСМ (b), в режиме микроскопии латеральных сил (с) для участка изображения (b). Размер изображения $1 \times 1 \mu m$, высота рельефа 150 nm (а), 110 nm (b).

Для количественной оценки шероховатости пленок выбрана величина среднеквадратичного отклонения R_{rms} , которая усреднялась для каждой пленки по нескольким АСМ изображениям размером $3 \times 3 \mu m$. Вхождение 1.8 mol.% ZnS в состав твердого раствора приводит к уменьшению шероховатости пленок (23.5 nm) более чем в полтора раза по сравнению с PbS (36.1 nm). Дальнейшее увеличение концентрации ZnS в твердом растворе до 2.4 и 3.1 mol.% приводит лишь к незначительному снижению шероховатости до 22.7 и 21.2 nm.

Методом Миньковского [12] был проведен фрактальный анализ осажденных пленок в системе PbS–ZnS с математической обработкой АСМ изображений размером $8 \times 8 \mu m$. Полученные значения фрактальной размерности поверхности пленок составляют ~ 2.3 и в пределах ошибки совпадают для всех исследованных образцов, что можно интерпретировать как свидетельство единого механизма их формирования, который в рамках модели Виттена–Сандера соответствует преимущественно кластер-кластерной агрегации частиц при броуновском движении [13]. Полученные результаты подтверждают вывод об агрегационном механизме роста пленок при гидрохимическом осаждении [14].

Из анализа функции автокорреляции, рассчитанной для АСМ изображений, был определен средний размер зерен. Для пленок PbS он равен 210 nm, а для пленок твердых растворов увеличивается до 270–280 nm, но слабо зависит от состава.

Качественным различием морфологии пленок PbS и $Zn_xPb_{1-x}S$ является более сложная структура зерен в твердых растворах (рис. 2). На поверхности каждого отдельного зерна выделяются обособленные субмикронные фрагменты — субзерна (рис. 2, *b*). Субмикронная структура особенно отчетливо видна на изображениях МЛС (рис. 2, *c*). Размеры отдельных фрагментов зерна составляют 30–100 нм.

Выявленные особенности морфологии пленок пересыщенных твердых растворов замещения $Zn_xPb_{1-x}S$ со сложной нанометровой структурой следует рассматривать как существенный фактор, оказывающий значительное влияние на особенности их электрофизических свойств из-за увеличения вклада межзеренных границ. Темновое сопротивление слоев возрастает от 100–200 $k\Omega/\square$ для индивидуального сульфида свинца до нескольких сотен $M\Omega/\square$ для высокообогащенных пленок твердых растворов $Zn_xPb_{1-x}S$. Увеличение содержания аморфного ZnS в составе пленок способствует росту их темнового сопротивления. С другой стороны, формирование субмикронной структуры слоев твердых растворов приводит к росту отклика пленок к содержанию оксида и диоксида азота в воздухе, выражающемуся в снижении омического сопротивления образцов в 2–3 раза. Это позволяет говорить об их перспективном использовании в качестве материалов химических сенсоров.

Список литературы

- [1] Erbarut E. // Solid State Commun. 2003. V. 127. N 8. P. 515.
- [2] Nair P.K., Nair M.T.S., Garcia V.M. et al. // J. Solar Energy and Solar Cells. 1998. V. 52. P. 313–344.
- [3] Yang P., Lu M., Hu D., Yuan D., Song Ch. // J. Phys. and Chem. Sol. 2003. V. 64. N 1. P. 155–158.
- [4] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 846–850.
- [5] Zhang H., Wang Zh., Zhang L., Yuan J., Gang Sh. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1031–1033.
- [6] Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
- [7] Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцев В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.

- [8] Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Гусев А.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 2. С. 100–109.
- [9] Nelson J.B., Riley D.P. // Proc. Phys. Soc. London. 1945. V. 57. Part 3. N 321. P. 160–177.
- [10] Гусев А.И., Ремпель С.В. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 1. С. 49–53.
- [11] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Китаев Г.А. // Изв. РАН. Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 12. С. 1421–1423.
- [12] Russ J. Fractal Surfaces. N.Y.: Plenum Press, 1994. 210 p.
- [13] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 134 с.
- [14] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.