

Кутявина А.Д.<sup>1\*</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Воронин В.И.<sup>3</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

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

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

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

## СТРУКТУРА И СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАДМИЯ И БРОМА

Полупроводниковые соединения  $A^{IV}B^{VI}$  уже больше века являются объектом пристального внимания исследователей благодаря их уникальным электрофизическим характеристикам. Среди них особое положение занимает сульфид свинца PbS – узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К для монокристаллических образцов), восприимчивый к ближней ИК области спектра (0.4–3.0 мкм). Благодаря фоточувствительности и полупроводниковым свойствам этот материал имеет перспективы применения в различных оптоэлектронных устройствах: от фотодетекторов до преобразователей солнечной энергии.

Известно множество как химических, так физических методов получения тонких пленок. Однако гидрокхимический метод (CBD) осаждения плёнок халькогенидов металлов обладает рядом достоинств. Наряду с экономичностью и простотой его преимущества заключаются в легком введении допирующих компонентов в слои и возможность контроля физико-химических параметров полупроводниковых соединений с помощью введения различных компонентов в реакционные ванны.

Введение легирующих добавок в структуру материалов является одним из ведущих направлений в полупроводниковом материаловедении. Легирование сульфида свинца ионами кадмия вызывает особый интерес у исследователей тонкопленочных халькогенидных структур. В первую очередь перспективность соединения PbS(Cd) связана с «настройкой» ширины запрещенной зоны узкозонного PbS за счет введения широкозонного сульфида кадмия ( $E_g = 2.42$  эВ) и созданием оптимальных материалов для солнечной энергетики. Применение в качестве легирующих добавок галогенид-ионов оказывает положительное влияние на величину фотоотклика полученных слоев PbS [1]. В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние как ионов кадмия, так и

бромид-ионов на морфологию, стехиометрический состав и кристаллическую структуру тонких пленок PbS, полученных гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы.

Пленки сульфида свинца PbS, а также PbS(Br) и PbS(Cd,Br) получены гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы на ситалловых подложках в течении 90 минут при 353 К. Для слоев PbS(Cd,Br) содержание соли кадмия в реакционной среде варьировалось от 0.05 до 5 мМ. Полученные образцы имели серебристо-серый цвет и толщину от 180 до 300 нм.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии поверхность образца нелегированного PbS сформирована из однородных крупных (до 480 нм) кристаллитов, средний размер которых лежит в диапазоне 240–280 нм (рис. 1а), форма кристаллитов тетраэдрическая с четкой огранкой, преимущественно характерной для грани (111), образующейся в этилендиаминной системе.

При введении в реакционную смесь бромистого аммония (рис. 4.3б) наблюдается уменьшение среднего размера частиц до ~180 нм. Однако, можно отметить и особо крупные частицы до 600 нм. Появляются кристаллиты, ориентированные плоскостью (200), однако преобладающими остаются (111). Введение бромида кадмия до 5 мМ не приводит к сильным изменениям морфологических особенностей поверхности пленки. Среднее значение размера частиц составило примерно 150 нм, также отметим рост доли частиц в диапазоне до 100 нм: от 3 до 16 %.

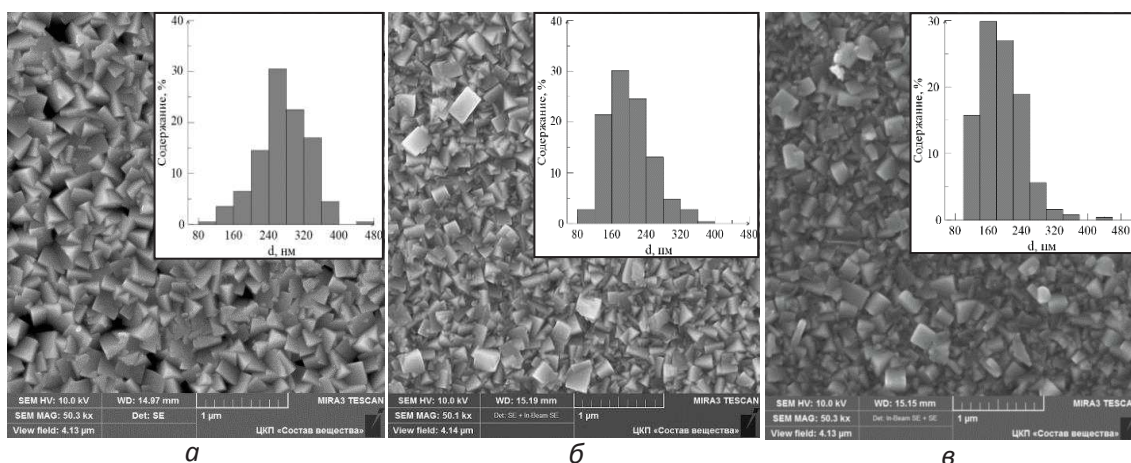


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения и диаграммы распределения частиц по размерам, формирующих плёнки индивидуального PbS (а) и PbS, полученных из реакционной смеси, содержащей NH<sub>4</sub>Br (б), а также при одновременном присутствии в реакторе NH<sub>4</sub>Br и 5 мМ CdBr<sub>2</sub> (в)

Для оценки содержания основных (Pb,S) и примесных (Cd,Br) элементов использовали энергодисперсионный анализ. В индивидуальной пленке PbS установлено нестехиометричное соотношение между металлом и халькогеном – 50.3 и 49.7 ат.% соответственно. В случае добавления в реактор NH<sub>4</sub>Br недостаток по сере сохраняется Pb : S (53.7:46.4 ат.%), что можно объяснить частичным связыванием свинца с Br<sup>-</sup> (2.5 ат.%). Тем не менее, с добавлением в реакционную смесь бромида кадмия 0.05-5 мМ содержание брома уменьшается с 2.1 до 1.6 ат.%, что сопровождается одновременным ростом кадмия в составе от 0.1 до 2.4 ат.%.

Необходимо отметить, что все легированные пленки PbS(Br) и PbS(Cd,Br) благодаря небольшому преобладанию доли неметаллов (S, Br) в соотношении к сумме металлов Cd и Pb имеют дырочный тип (*p*-тип) проводимости за счет формирования акцепторного эффекта “вакансия металла - захваченная примесь”, который способствует увеличению концентрации дырок в полупроводниковом слое.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.2) на всех дифракционных отражениях присутствуют рефлексы только кубической решетки PbS *B1* (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Постоянная кристаллической решетки сульфида свинца без легирующих добавок составила  $a = 0.5936(8)$  нм, что близко к монокристаллическому сульфиду PbS (0.5936 нм [2]). При добавлении соли аммония период элементарной ячейки образца PbS(Br) уменьшился и составил 0.5934(3), что можно связать с дефицитом в подрешетке свинца и формированием вакансий.

При добавлении в реакционную смесь до 5 мМ CdBr<sub>2</sub> также наблюдается небольшое уменьшение параметра кристаллической решетки до 0.5932(8) нм. Отмеченное снижение постоянной решетки при увеличении концентрации бромида кадмия в реакционной смеси возможно за счёт внедрения меньших по сравнению с Pb<sup>2+</sup> (0.120 нм [3]) ионов Cd<sup>2+</sup> (0.097 нм [3]) в подрешетку свинца. Используемые концентрации могут быть начальной границей формирования твердого раствора замещения, что подтверждает резкий рост содержания кадмия до 2.4 ат.%.

Таким образом, используя легирующие добавки, в частности бромид аммония и кадмия, в процессе гидрохимического синтеза пленок PbS можно варьировать их структурно-морфологические характеристики, а, следовательно, и функциональные свойства полупроводникового соединения, что позволит расширить область их применения.

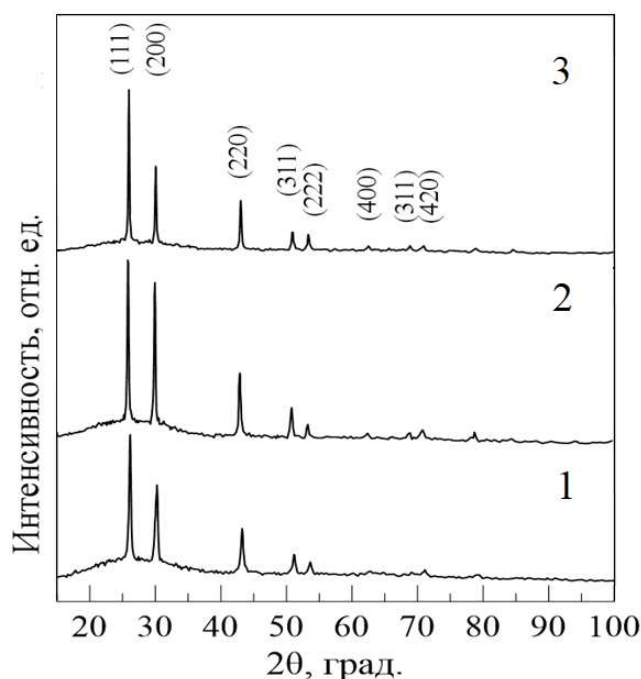


Рисунок 2 – Рентгенограммы нелегированной пленки PbS (1), пленок PbS, полученных из реакционной ванны, содержащей  $\text{NH}_4\text{Br}$  (2), одновременно присутствующих  $\text{NH}_4\text{Br}$  и 5 мМ  $\text{CdBr}_2$  (3)

*Работа выполнена при поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и государственного задания по теме «Поток» № АААА-А18-118020190112-8.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Марков, В.Ф. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства / В.Ф. Марков Л.Н. Маскаева, Китаев Г.А. // Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. С. 1256-1259.
- 2 Самсонов, Г.В. Сульфиды свинца и кадмия / Самсонов Г.В., Дроздова С.В. М.: Металлургия. 1972.
- 3 Бугаенко Л.Г. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и её использование для определения потенциалов ионизации / Л.Г. Бугаенко [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. №6. С. 363-384.