

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

Т. В. Самофалова, Н. М. Овечкина, А. Н. Харин, В. Н. Семенов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 17.06.2013 г.

Аннотация. Представлены результаты АСМ и РЭМ исследований микроструктуры поверхности пленок сульфида свинца, синтезированных на ситалле методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений в диапазоне температур 570—770 К.

Ключевые слова: сульфид свинца, поверхность, пленки, пиролиз аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения, морфология.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сульфидам свинца обусловлен возможностью создания на их основе тонкопленочных солнечных элементов, фотоприемников и фоторезисторов, температурно-чувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра (от 850 до 3100 нм) [1—3]. Поэтому актуальным является получение пленок сульфидов свинца с заданной структурой и свойствами методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) [4].

Ранее нами были изучены процессы комплексобразования в водных растворах хлоридов олова, свинца и тиомочевин, а также установлено влияние состава и деструкции образующихся ТКС на процесс осаждения и фазовый состав пленок PbS [5]. Целью данной работы является исследование микроструктуры поверхности пленок сульфида свинца, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений, в зависимости от температуры осаждения и концентрации тиомочевин в исходном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок сульфидов свинца осуществляли методом пиролиза аэрозоля водных растворов тиомочевинных координационных соединений. Для получения ТКС использовали хлорид свинца $PbCl_2$ марки «х. ч.» и тиомочевину N_2H_4CS (thio) марки «ос. ч.». Координационные соединения синтезировали при комнатной температуре в водном растворе, содержащем 0.04 моль/л хлорида свинца (II) и тиомочевину (0.08—0.2 моль/л). Из-

вестно [5, 6], что в этих условиях в растворе образуются координационные соединения состава $[Pb(thio)_2Cl_2]$.

Раствор ТКС металлов распыляли при помощи пневматической форсунки на нагреваемую подложку с последующей термической деструкцией комплексных соединений с образованием сульфида. Температуру синтеза образцов (T_n) варьировали от 570 до 770 К. В качестве подложек были использованы пластины ситалла.

Исследования морфологии поверхности, построение гистограмм распределения высот и анализ характеристик рельефа поверхности определяли методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии (АСМ) — SOLVER P47. Использовались кремниевые кантилеверы NSG-11 производства NT-MDT. Параметры морфологии поверхности получены аппаратными средствами атомно-силового микроскопа.

Метод РЭМ позволяет сформировать представление о большей поверхности образца за короткий промежуток времени. В то время как АСМ — более информативен при исследовании отдельных неоднородностей микроструктуры поверхности с точностью до 0.1 нм и позволяет получить информацию об их высоте [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены сканы поверхности и гистограммы плотности распределения высот в пределах сканируемого участка, полученные в режиме регистрации рельефа методом АСМ, иллюстриру-

МИКРОСТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА

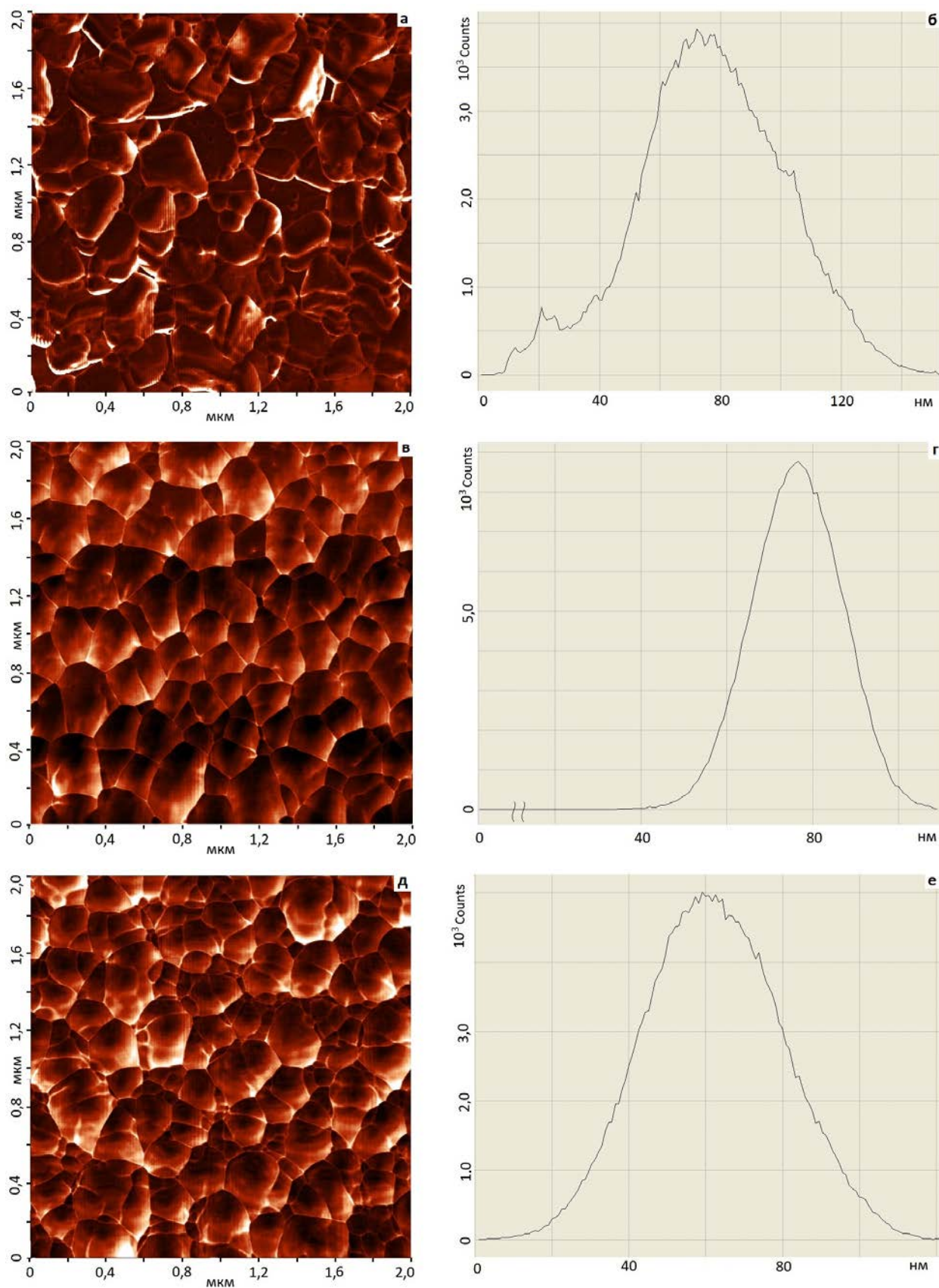


Рис. 1. АСМ – сканы поверхности (а, в, д) и гистограммы плотности распределения значений высот (б, з, е) пленок PbS, синтезированных при Тп 570 (а, б), 670 (в, з) и 770 К (д, е)

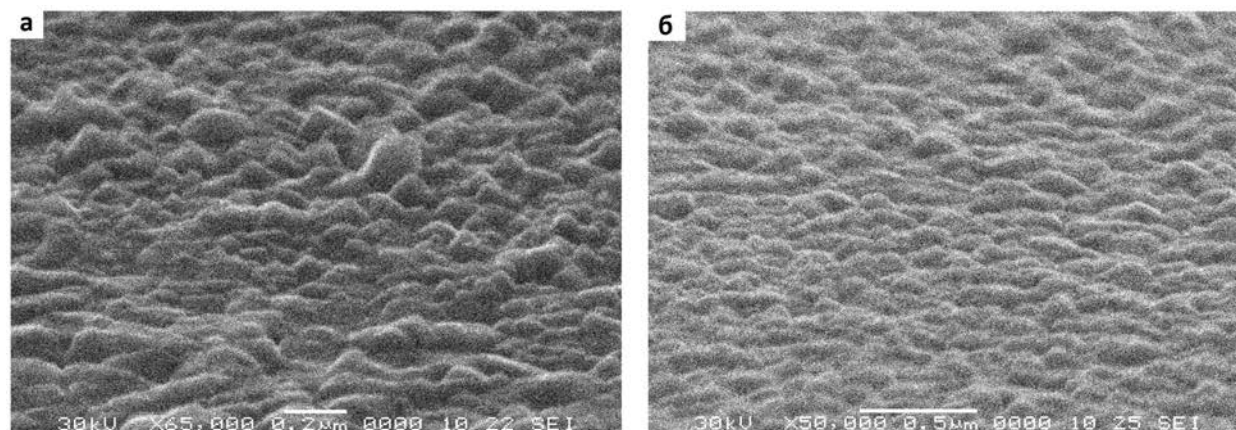


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок PbS, синтезированных при 570 (а) и 720 К (б).

ющие морфологию поверхности пленок PbS, синтезированных при T_n в диапазоне 570—770 К при соотношении исходных компонентов 1 : 4.

Морфология поверхности пленок при $T_n = 570$ К представляет собой совокупность зерен с произвольными формой, латеральными размерами и высотой (рис. 1а). Средний размер — 350 нм. Поверхность отдельных зерен обладает волнистым переходом высот, который может быть обусловлен процессом испарения растворителя, протекающим параллельно с процессом нанесения последующих слоев материала.

Микроструктура поверхности пленок, синтезированных при $T_n = 670$ К, сформирована плотноупакованными зернами с ярко выраженными границами и с средним размером 250 нм (рис. 1в).

Повышение T_n до 720 К приводит к появлению в микроструктуре поверхности зерен — латеральных элементов первого уровня, на поверхности

которых хорошо просматриваются субзерна — элементы второго уровня. Средний размер элементов первого и второго уровня составляет 300 и 100 нм соответственно. При этом наблюдается эффект «размывания» границ между зернами за счет их развитой поверхности.

Дальнейшее увеличение T_n до 770 К не сопровождается принципиальными изменениями в характере формирования морфологии поверхности пленок (рис. 1д). Наблюдается усиление эффекта уменьшения поверхности межзеренных границ. Средний размер зерен и субзерен составляет 350 и 140 нм соответственно.

Из анализа графиков распределения высот (рис. 1б, з, е) следует, что высота наибольшего количества зерен (h) в пределах сканируемого участка изменяется незначительно от 72 до 60 нм для пленок, полученных при температурах 570 и 770 К, соответственно (табл. 1).

Таблица 1. Структурные параметры пленок PbS, полученных при соотношении исходных компонентов 1 : 4

T_n , К	Размер частиц, нм	h , нм	Δ , нм	R_a , нм
570	350	72	153.9	19.6
670	250	74	108.8	8.3
720	300/100	55	118.9	13.9
770	350/140	60	121.7	14.4

В табл. 1 приведены параметры морфологии поверхности синтезированных образцов PbS. Анализ приведенных данных показал нелинейную зависимость значения перепада высот рельефа в пределах участка сканирования (Δ) от температуры синтеза пленок. В диапазоне температур от

570 К до 670 К происходит снижение перепада высот рельефа поверхности от 153.9 до 108.8 нм соответственно. Дальнейшее увеличение T_n приводит к формированию рельефа с большим значением перепада высот — 118.9 нм при 720 К и 121.7 нм при 770 К.

Аналогичная нелинейная зависимость характерна и для значения шероховатости поверхности пленок с экстремумом в точке, соответствующей образцу с $T_n = 670$ К.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические изображения пленок при T_n 570 (рис. 2а) и 720 К (рис. 2б). Из анализа микрофотографий следует, что для морфологии поверхности пленок, синтезированных при 570 К, характерна высокая плотность неоднородностей рельефа, средний размер которых составляет 200 нм. Морфология поверхности пленок при T_n 720 К является однородной, плотной и не содержит видимых дефектов. Средний размер неоднородностей рельефа — 160 нм.

Расхождения в значениях латерального размера неоднородностей рельефа объясняется особенностями используемых методов диагностики морфологии поверхности и, в частности, относительно низкой чувствительностью метода РЭМ к границе зерен.

На рис. 3 приведены сканы поверхности для пленок PbS, полученных при температуре 620 К и соотношениях исходных компонентов $PbCl_2$ и N_2H_4CS 1 : 2 и 1 : 5 соответственно. Из анализа рисунков следует вывод о зависимости характера микроструктуры поверхности пленок от содержания тиомочевинной в распыляемом растворе. Увеличение доли сульфидирующего агента приводит к более плотной упаковке зерен микроструктуры поверхности и менее развитому рельефу. Значения основных параметров морфологии поверхности приведены в табл. 2. Значение шероховатости

и перепада высот меняются в диапазоне от 13.6 до 9.7 нм и от 132.5 до 106 нм соответственно. Следует отметить, что независимо от соотношения компонентов $PbCl_2$ и N_2H_4CS в распыляемом растворе происходит формирование пленок PbS кубической модификации.

Таблица 2. Структурные параметры пленок PbS, полученных из растворов с различным соотношением исходных компонентов ($T_n = 620$ К)

Структурные параметры	Соотношение $PbCl_2$ и N_2H_4CS в распыляемом растворе	
	1:2	1:5
Размер частиц, нм	250	175
Ra, нм	13.6	9.7
Δ , нм	132.5	106
h, нм	58	45

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений в диапазоне температур 570—770 К получены пленки сульфида свинца.

Показана зависимость морфологии поверхности от температуры синтеза. При повышении температуры осаждения происходит формирование

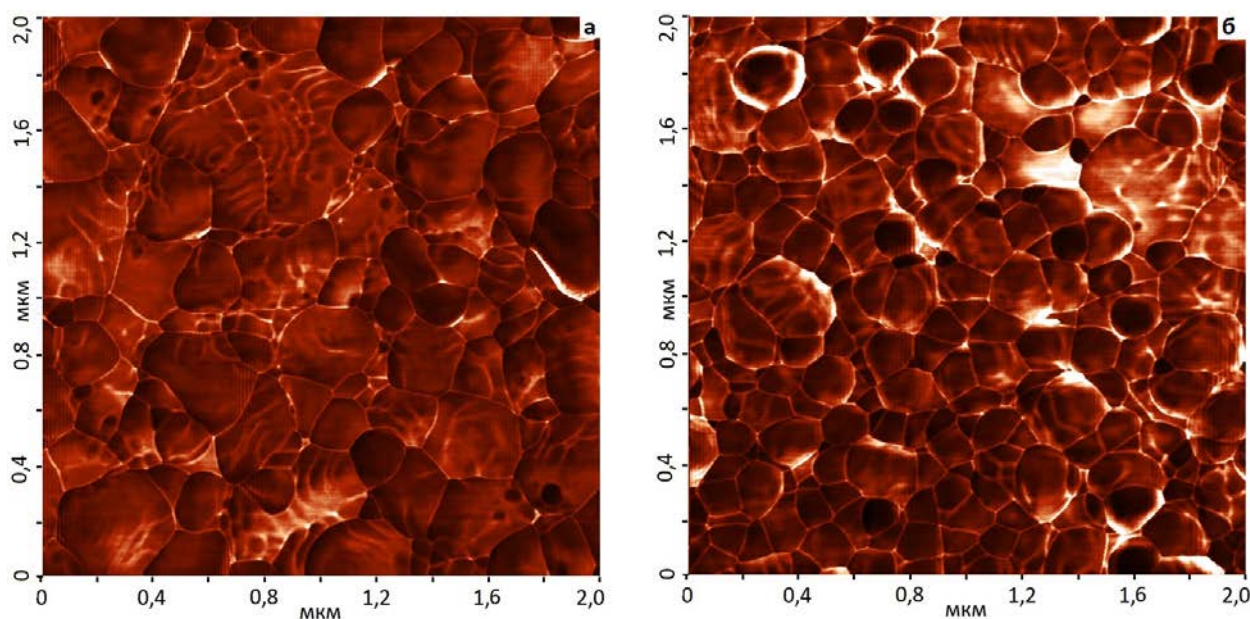


Рис. 3. АСМ – сканы поверхности пленок PbS, синтезированных при 620 К при соотношениях компонентов ($PbCl_2$ и N_2H_4CS) 1 : 2 (а), 1 : 5 (б)

пленок PbS с более совершенной структурой и плотной упаковкой зерен. При этом пленки с наиболее однородной и плотной упаковкой зерен и минимальными значениями перепада высот и шероховатости получены при 670 К.

Установлено, что с повышением концентрации тиомочевины в распыляемом растворе осаждаемые пленки PbS характеризуются более плотной упаковкой зерен микроструктуры поверхности и менее развитым рельефом.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы. (Соглашение № 14. В37.21.0821).

Результаты получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алешин А. Н., Любова В. Н., Мандель В. Е. и др. // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 7. С. 19—23.
2. Uhuegbu C. C. // Canadian Journal on Scientific and Industrial Research. 2011. Т. 2. № 6. С. 230—241.
3. Гременок В. Ф., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. и др. // ФТП. 2011. Т. 45. № 8. С. 1084—1089.
4. Семенов В. Н., Наумов А. В. // Вестн. ВГУ. Серия химия, биология. 2000. № 2. С. 50—55.
5. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 1950—1956.
6. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Волков В. В. // Вестник Воронежского государственного университета. Сер.: Химия. Биология. Фармация. 2010. № 2. С. 36—40.
7. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / под ред. В. И. Ильина, А. Я. Шика. С-Пб.: Наука, 2001. 53 с.

Самофалова Татьяна Владимировна — к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (4732) 208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Овечкина Надежда Митрофановна — ассистент кафедры химии, фармацевтический факультет, Воронежская государственная медицинская академия имени Н. Н. Бурденко; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Харин Алексей Николаевич — к. ф.-м. н. директор ЦКПНО, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2207548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Семенов Виктор Николаевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208610

Samofalova Tatyana V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: TSamofalova@bk.ru

Ovechkina Nadezhda M. — Assistant Professor of the Department of Chemistry, Pharmaceutical Faculty, Voronezh N. N. Burdenko State Medical Academy; e-mail: nadezhda.ovechkina@rambler.ru

Kharin Alexey N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Director of the Center of Collective Using the Scientific Equipments, Voronezh State University; tel.: (473) 207548, e-mail: a_kharin@mail.ru

Semenov Victor N. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610.