УДК 543.4:544.2

**Т. В. Самофалова, Н. М. Овечкина, А. Н. Лукин,
В. Н. Семенов**

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ТИОКАРБАМИДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: пленки сульфида свинца, оптические спектры поглощения, пиролиз аэрозоля, тиомочевинные координационные соединения.

Представлены результаты исследования кристаллической структуры, оптических и электрофизических свойств пленок PbS, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений. Исследованы спектры поглощения в области края фундаментального поглощения пленок сульфида свинца. Определена оптическая ширина запрещенной зоны и электропроводность образцов, полученных при разных условиях осаждения.

Key words: lead sulfide films, optical absorption spectra, spray pyrolysis method, thiourea coordination compounds.

For the PbS films, prepared using the spray pyrolysis method of thiourea complexes compounds, results of research of structure, optical and electrophysical properties are presented. The optical absorption spectrum near the absorption fundamental edge of PbS films have been investigated. The band-gap energy and electric conductivity of the films, prepared using different conditions of synthesis have been investigated.

Введение

Сульфид свинца, являющийся узкозонным полупроводником, считается перспективным материалом для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей и солнечных батарей, фотоприемников и фоторезисторов, температурночувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра [1, 2]. Поэтому актуальной задачей является синтез пленок сульфида свинца с заданной структурой и свойствами. Регулирование оптических, электрических и фотоэлектрических свойств, а также кристаллической структуры пленок сульфидов металлов возможно с помощью метода пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Сущность метода состоит в термической деструкции комплексных соединений, образующихся в исходном водном растворе при взаимодействии соли металла и тиомочевины, на нагретой подложке с образованием сульфида. Ранее нами были получены пленки системы CdS–ZnS с заданной структурой, оптическими, электрофизическими и люминесцентными свойствами методом пиролиза аэрозоля растворов ТКС $[M(thio)_2Br_2]$, $[M(thio)_2Cl_2]$, $[M(thio)_2(bi\text{-}SO_4)]$, $[M(thio)_2(CH_3COO)_2]$ (M = Cd, Zn; thio – N_2H_4CS) [3, 4]. *Целью данной работы* является исследование кристаллической структуры и свойств пленок PbS, осажденных из растворов координационных соединений $[Pb(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ при различных температурах.

Экспериментальная часть

Пленки сульфида свинца синтезировали методом пиролиза аэрозоля водного раствора ТКС $[Pb(N_2H_4CS)_2Cl_2]$, образующихся при взаимодействии хлорида кадмия (0,05 моль/л) и тиомочевины (0,05–0,25 моль/л). Раствор ТКС свинца распыляли при помощи пневматической форсунки на нагретую подложку, на которой происходила термическая деструкция комплексных соединений с образованием сульфида металла. Температуру синтеза варьировали от 300 до 500°С. В качестве подложек были использованы пластины кварца КУ-1 и ситалла.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ARL XTRA Thermo Scientific (излучение $CuK_{\alpha 1}$). Полученные из дифрактограмм значения межплоскостных расстояний сравнивали со справочными из базы данных [5]. Толщину пленок и морфологию их поверхности определяли методами растровой электронной микроскопии на приборе Jeol JSM-6510LV и атомно-силовой микроскопии – SOLVER P47. Исследование элементного состава проводили на энергодисперсионном спектрометре на приставке Bruker Quantax.

Оптические спектры пропускания пленок PbS были изучены с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70. Измерения проводились при комнатной температуре в интервале длин волн от 700 до 2500 нм, спектральное разрешение составляло 1 нм.

Удельную электропроводность определяли из темновых вольтамперных характеристик, снятых на постоянном токе двухзондовым методом. Для этих исследований предварительно на пленки, осажденные на ситалловых подложках, наносили пленочные серебряные контакты методом вакуумного испарения. Вольтамперные характеристики высокоомной структуры Ag/PbS/Ag измеряли при напряжениях до 20 В на постоянном токе.

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при любой температуре осаждения в диапазоне 300–500ºС происходит формирование пленок сульфида свинца кубической структуры (рис. 1). При этом с ростом температуры синтеза межплоскостные расстояния в образцах увеличиваются. Следует отметить, что на дифрактограмме сульфида свинца, полученного при высокой температуре синтеза (500ºС), присутствует дополнительный рефлекс,

максимум которого располагается при 2θ = 49,1 со значением d_{hkl} = 0,86 нм и интенсивностью 4 % (отмечен * на дифрактограмме 4, рис. 1). Такая величина межплоскостного расстояния, по данным [5], может соответствовать оксиду свинца PbO. Появление кислородсодержащей фазы может быть связано с тем, что высокая температура в большей степени способствует окислению образующегося сульфида кислородом в процессе осаждения, проводимом в окислительной атмосфере (на воздухе). Согласно приведенным в [6] данным, сначала сульфид свинца окисляется до сульфата свинца, а при дальнейшем нагревании образуется PbO.

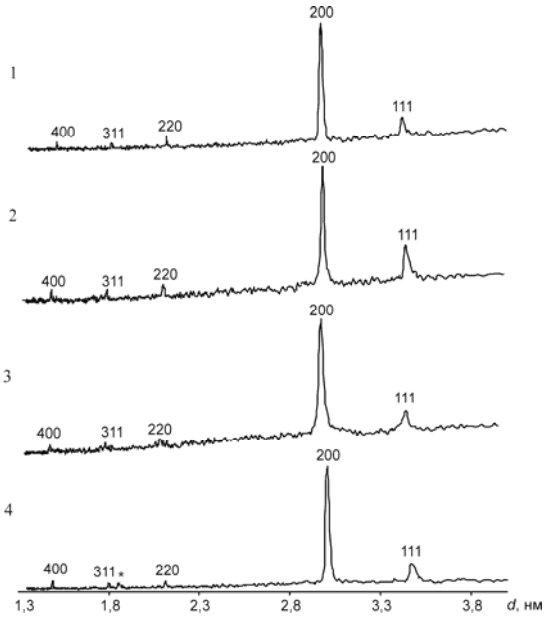

Рис. 1 – Дифрактограммы пленок PbS, полученных при температурах 300ºС (1), 350ºС (2), 400ºС (3), 500ºС (4)

Проведенные исследования также показали, что независимо от соотношения компонентов $PbCl_2$ и N_2H_4CS в распыляемом растворе происходит формирование пленок PbS кубической модификации. По данным атомно-силовой микроскопии осаждаемые при этом пленки становятся более плотными с сильнее развитым рельефом. Как показали исследования методом растровой электронной микроскопии, с ростом температуры синтеза происходит уменьшение толщины слоев от 170 нм до 60 нм. Состав осажденных пленок сульфида свинца близок к стехиометрическому.

Оптическую ширину запрещенной зоны определяли по краю собственного поглощения из спектральной зависимости $D = f(h\nu)$ (D – оптическая плотность). Известно, что сульфид свинца имеет как прямые, так и непрямые оптические переходы [7], поэтому спектр поглощения представляет собой суперпозицию двух этих механизмов. В связи с этим исследуемая область спектра поглощения была разбита на две – 0,35–0,5 эВ и 0,4–0,6 эВ, в которых располагаются края поглощения, соответствующие данным переходам. Для первой области наилучшим образом подходит степенная зависимость $(Dh\upsilon)^{1/2} = f(h\upsilon)$, соответствующая непрямым переходам, для второй области – зависимость для прямых переходов $(Dh\upsilon)^2 = f(h\upsilon)$ [8, 9]. Для определения ширины запрещенной зоны (E_{gd} в случае прямых, E_{gid} – для непрямых оптических переходов) прямолинейный участок зависимости $(Dh\nu)^{m/2} = f(h\nu)$ экстраполировали к нулю. Построенные таким образом степенные зависимости оптической плотности от энергии фотона представлены на рис. 2.

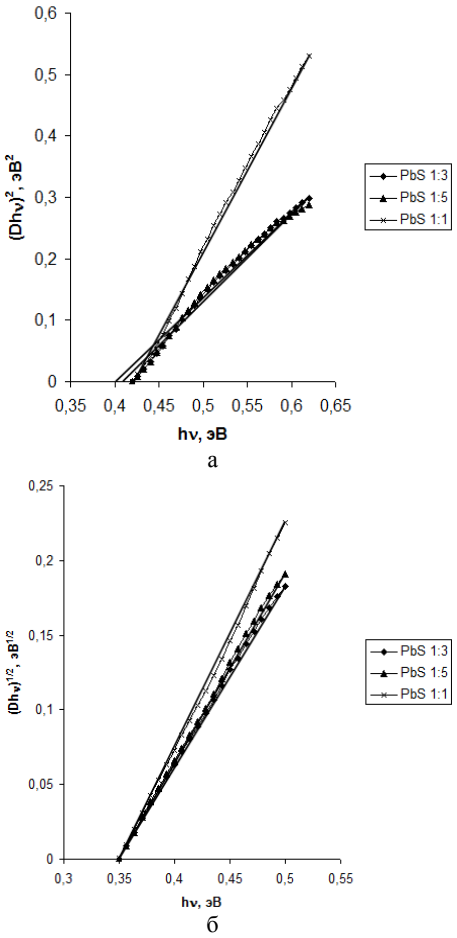

Рис. 2 – Степенные зависимости оптической плотности от энергии фотона в области (а) прямых и (б) непрямых переходов для образцов PbS, полученных при соотношениях $PbCl_2$ и N_2H_4CS 1:1, 1:3, 1:5

Таблица 1 – Оптическая ширина запрещенной зоны пленок PbS, полученных при разных условиях синтеза

$C_{PbCl2}:C_{thio}$	$T_{синтеза}$, °C	E_{gid}, эВ	E_{gd}, эВ
1:1	400	0,35	0,44
1:2	400	0,35	0,45
1:3	400	0,35	0,41
1:4	300	0,36	0,42
1:4	350	0,36	0,41
1:4	400	0,36	0,42
1:4	450	0,37	0,42
1:5	400	0,35	0,43

Из рис. 2 и данных таблицы 1 видно, что концентрация исходных веществ в распыляемом растворе и температура синтеза не оказывает

особого влияния на оптическую ширину запрещенной зоны пленок PbS, как для прямых, что для непрямых переходов.

Исследование электрических свойств сульфида свинца показало, что температура пиролиза практически не оказывает влияния на удельную электропроводность (σ) (табл. 2). Это может быть связано с тем, что содержание электрически активных дефектов в пленках PbS практически не изменяется.

Таблица 2 – Удельная электропроводность пленок PbS, полученных при разных условиях синтеза

$C_{PbCl2}:C_{thio}$	$T_{синтеза}$, °C	σ, См·м$^{-1}$
1:1	400	$2{,}33\cdot10^{-8}$
1:3	400	$4{,}70\cdot10^{-10}$
1:4	300	$3{,}13\cdot10^{-10}$
1:4	350	$9{,}68\cdot10^{-10}$
1:4	400	$2{,}22\cdot10^{-9}$
1:4	450	$3{,}33\cdot10^{-10}$
1:4	500	$4{,}35\cdot10^{-10}$
1:5	400	$1{,}70\cdot10^{-9}$

Однако повышение содержания тиомочевины в распыляемом растворе приводит к уменьшению электропроводности образцов на один порядок: от $2{,}33\cdot10^{-8}$ См·м$^{-1}$ до $1{,}7\cdot10^{-9}$ См·м$^{-1}$ (табл. 2). Элементный анализ пленок PbS, полученных из растворов с различным соотношением компонентов, показал, что при увеличении концентрации тиомочевины происходит уменьшение содержания в образцах хлора, занимающего места серы $Cl^{\bullet}_{S}$ в узлах кристаллической решетки, что сказывается на электропроводности. К снижению σ также может приводить и присутствие в пленках продуктов разложения свободной (некоординированной) тиомочевины.

Литература

1. *Алешин А.Н.* Контроль и управление оптимальным режимом работы неохлаждаемых фотоприемных модулей на основе пленок сульфида свинца / А.Н. Алешин, В.Н. Любота, В.Е. Мандель, С.С. Павлов, В.А. Пастернак, А.В. Тюрин // Оптический журнал. – 2004. – Т. 71. – №7. – С. 19-23.
2. *Uhuegbu C.C.* Growth and Characterization of Lead Sulphide Thin Film for Solar Cell Fabrication / C.C. Uhuegbu // Canadian Journal on Scientific and Industrial Research. – 2011. – Т. **2. – №**6. – С. 230–241.
3. *Наумов А.В.* Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевиной / А.В. Наумов, В.Н. Семенов, Е.Г. Гончаров // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 647-652.
4. *Самофалова Т.В.* Влияние температуры осаждения на оптические свойства и фазовый состав пленок $Cd_{1-x}Zn_xS$ / Т.В. Самофалова, А.В. Наумов, В.Н. Семенов, С.Н. Салтыков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 247-257.
5. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996.
6. *Самсонов В.Г.* Сульфиды / В.Г. Самсонов, С.В Дроздова. – М.: Металлургия. – 1972. – 304 с.
7. *Равич Ю.И.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов // М.: Наука. – 1968. – 384 с.
8. *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов. – М.: Наука, 1977. – 367 с.
9. *Фистуль В.И.* Введение в физику полупроводников / В.И.Фистуль // М.: Высшая школа. – 1984. – 351 с.

© **Т. В. Самофалова -** канд. хим. наук, асс. каф. общей и неорганической химии Воронежского госуд. ун-та, TSamofalova@bk.ru; **Н. М. Овечкина –** асс. каф. химии Воронжской госуд. медицин. акад. им. Н.Н. Бурденко, nadezhda.ovechkina@rambler.ru; **А. Н. Лукин –** канд. физ.-мат. наук, доц. каф. физики твердого тела и наноструктур Воронежского госуд. ун-та, alukin@phys.vsu.ru; **В. Н. Семенов –** д-р хим. наук, проф. каф. общей и неорганической химии Воронежского госуд. ун-та.