

УДК 544.22.022.33

НОВЫЙ ПОДХОД ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЛЁНОК ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $Cd_xPb_{1-x}S$

И. В. Ваганова^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2,*}, В. И. Воронин³,
В. Ф. Марков^{1,2}, член-корреспондент РАН В. Г. Бамбуров^{1,4}

Поступило 18.10.2018 г.

Методом коллоидно-химического осаждения синтезированы плёнки пересыщенных твёрдых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0 < x < 0,25$) толщиной 0,6–1,0 мкм. С использованием модифицированного метода анализа Уильямсона–Холла (МВН) рентгеновских дифракционных спектров определены зависимости плотностей дислокаций, размеров кристаллитов и коэффициентов текстур от содержания в плёнках кадмия.

Ключевые слова: оптоэлектроника, плёнки твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, метод Уильямсона–Холла, микроструктура, размер дислокации.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524845554-558>

ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие простых аппаратурно- и технологически простых методов синтеза тонкоплёночных полупроводниковых материалов $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{IV}-B^{VI}$ для оптоэлектроники остаётся важнейшей задачей для специалистов в области материаловедения. Коллоидно-химический метод осаждения плёнок указанных соединений [1] достаточно успешно позволяет получать пересыщенные твёрдые растворы на основе сульфидов металлов с высокими функциональными свойствами и без проведения специальной операции сенсбилизации. Однако остаётся не до конца установленным влияние условий синтеза плёнок на особенности их строения как материала с заданными характеристиками для практического приложения. Наряду с химическим составом синтезируемых слоёв важными ключевыми параметрами являются их структурное

состояние и размеры образующихся при этом частиц. В настоящее время в литературе имеется лишь незначительное число работ по таким структурным особенностям плёнок из различных материалов, как внутренняя деформация, остаточное напряжение, плотность дислокаций. Работы по определению микроструктурных параметров с использованием анализа профиля рентгеновских линий касаются в основном сыпучих материалов и холоднокатаных сплавов [2, 3]. Основная часть работ по анализу рентгеноструктурных особенностей плёнок ограничивается определением размеров кристаллитов из уширения профиля линии рентгеновского рассеяния, игнорируя возможный вклад от её деформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе сообщается о результатах исследования порошковым методом плёнок пересыщенных твёрдых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0 < x < 0,25$), полученных коллоидно-химическим методом осаждения на ситалловую подложку [1, 4]. Осаждение плёнок твёрдого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ проводили из реакционной смеси, содержащей цитратный комплекс свинца $Pb(C_6H_7O_3)OH^{2-}$, аммиачные комплексы кадмия $Cd(NH_3)_{1-6}^{2+}$ и тиокарбамид N_2H_4CS , на предварительно обезжиренные ситалловые подложки. Содержание соли кадмия изменяли от 0,01 до 0,1 моль/л при фиксированных концентрациях соли свинца (0,04 моль/л)

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

² Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург

⁴ Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской Академии наук, Екатеринбург

* E-mail: mln@ural.ru

и тиокарбамида (0,58 моль/л). Синтез плёнок осуществляли при температуре 353 К в течение 120–140 мин в герметичных реакторах из молибденового стекла в термостате марки ТС-ТБ-10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограммах синтезированных плёнок наблюдается набор дифракционных отражений, соответствующих структуре $B1$, и слабые рефлексы от подложки (рис. 1). С увеличением содержания соли кадмия в реакторе от 0,01 до 0,10 моль/л на полученных рентгенограммах плёнок наблюдается смещение дифракционных отражений в область больших углов (врезка к рис. 1), что соответствует уменьшению периода решётки с 0,59243 до 0,58918 нм. Это интерпретировано нами как образование твёрдых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ со стороны PbS . Уменьшение периода решётки при образовании такого твёрдого раствора обусловлено замещением ионов свинца Pb^{2+} с радиусом 0,120 нм в решётке PbS на ионы кадмия Cd^{2+} с радиусом 0,097 нм. Содержание сульфида кадмия в плёнках твёрдого раствора рассчитывали с использованием правила Вегарда [5], которое согласно [6] с достаточно высокой точностью выполняется для халькогенидных систем.

Различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений в рентгенограммах плёнок обусловлено, очевидно, различием преимущественной кристаллографической ориентации наночастиц в изученных плёнках. Уточнение структуры плёнок $Cd_xPb_{1-x}S$ методом полнопрофильного анализа Ритвелда [7] с использованием

компьютерной программы FullProf [8] показано на примере синтезированной плёнки твёрдого раствора состава $Cd_{0,22}Pb_{0,78}S$ (рис. 2). Сходимость расчёта и эксперимента (разностная кривая) свидетельствует о правильном выборе типа структуры и модели решётки.

Кроме того, анализ показал, что рефлексы на всех рентгенограммах уширены (рис. 1). Предполагая одновременное влияние размера и деформации наночастиц на ширину рефлексов, использовали уравнение Уильямсона–Холла (conventional Williamson–Hall plot) [9] для определения размера частиц, формирующих пленки твёрдых растворов замещения (ТРЗ) $Cd_xPb_{1-x}S$ и возникающие в них деформации:

$$\beta \cos \Theta = 0,9\lambda/D + 4\epsilon \sin \Theta. \quad (1)$$

Здесь D — средний размер областей когерентного рассеяния, принимаемого за средний размер частиц, β — полуширина рефлекса в радианах, λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $\epsilon = \Delta d/d$ — деформация, d — межплоскостное расстояние.

Для построения зависимости $\beta \cos \Theta$ от $\sin \Theta$ использовали все рефлексы (врезка к рис. 2). Наклон подгоночной линии указывает на наличие деформаций в частицах, а отсечка на оси ординат ($\sin \Theta = 0$) даёт их размер. Таким образом, построенная зависимость подтверждает наличие уширения рефлексов на рентгенограммах синтезированных плёнок, обусловленное размерным

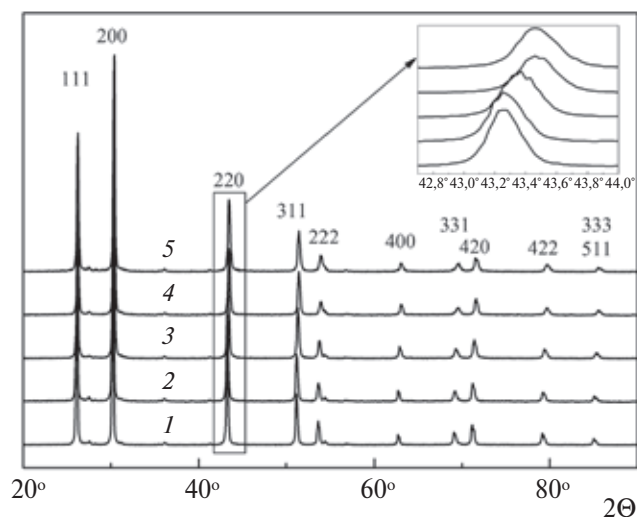


Рис. 1. Рентгенограммы плёнок пересыщенных твёрдых растворов $Cd_{0,05}Pb_{0,95}S$ (1), $Cd_{0,08}Pb_{0,92}S$ (2), $Cd_{0,13}Pb_{0,87}S$ (3), $Cd_{0,22}Pb_{0,78}S$ (4), $Cd_{0,24}Pb_{0,76}S$ (5). Все плёнки содержат кубическую фазу (пр. гр. Fmm) со структурой типа $B1$. Излучение $CuK_{\alpha 1,2}$.

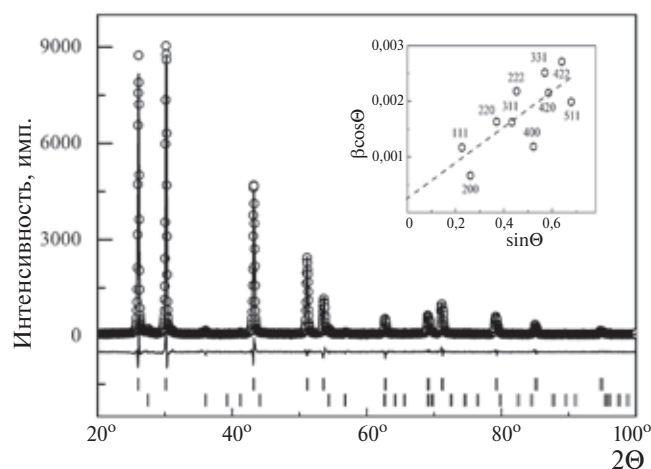


Рис. 2. Экспериментальная (кружки) и расчётная (сплошная линия) рентгенограммы плёнки ТРЗ состава $Cd_{0,22}Pb_{0,78}S$ с кубической структурой $B1$ (пр. гр. Fmm). Линия в нижней части рисунка демонстрирует различие между экспериментальной и расчётной рентгенограммами. Штрихами показано угловое положение рефлексов фазы $B1$ (верхние) и подложки ситалла (нижние). На врезке — экспериментальная зависимость $\beta \cos \Theta$ от $\sin \Theta$.

и деформационным эффектами. Но поскольку наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости $\beta \cos\Theta$ от $\sin\Theta$ (врезка к рис. 2), возможно связанные с существованием деформационной анизотропии в плёночных образцах, то нельзя исключить существенных ошибок в определении размера и величин деформации из традиционных зависимостей Уильямсона–Холла (1). В ряде работ [10–12] показано, что деформационная анизотропия уширения рефлексов в образцах может быть вызвана наличием дислокаций [11], в частности, сделано предположение о том, что дополнительным фундаментальным параметром является коэффициент контрастности C_{hkl} , определяющий уширение линий при наличии дислокаций вдоль определённых кристаллографических направлений. Было показано, что точность классического метода анализа профилей дифракционных отражений при определении размера и деформаций в кристаллитах плёночного ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ будет существенно выше с учётом контрастных факторов дислокаций. В результате для оценки уширения рефлексов предложено уточнённое, названное “модифицированным”, уравнение Уильямсона–Холла MWN (a modified Williamson–Hall plot):

$$\Delta K \approx 0,9/D + (\pi M b^2/2)^{1/2} \rho^{1/2} K C^{1/2}, \quad (2)$$

где K — волновой вектор, равный $2\sin\theta/\lambda$, $\Delta K = 2\cos\theta \cdot \Delta\theta/\lambda$ — физическое уширение линий, ρ — плотность дислокаций (см^{-2}), D — средний размер областей когерентного рассеяния, C_{hkl} — средний фактор контраста, определяемый из упругих постоянных тонкоплёночного образца, M — постоянная, зависящая от эффективного внешнего радиуса дислокаций, b — вектор Бюргерса.

На рис. 3 показаны зависимости физическое уширения всех дифракционных отражений ΔK , характерных для кубической фазы $B1$, на примере плёнки ТРЗ $Cd_{0,04}Pb_{0,96}S$, от $K C^{1/2}$. Уточнённые результаты получены по уравнению (2) с квадратичной подгонкой методом

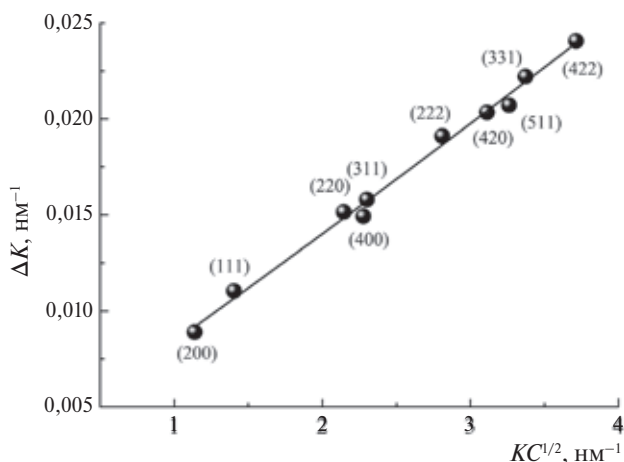


Рис. 3. Зависимость ΔK от $K C^{1/2}$ для плёнки состава $Cd_{0,04}Pb_{0,96}S$. Кружки — эксперимент, линия — аппроксимация, проведённая методом наименьших квадратов по приведённому модифицированному уравнению (2).

наименьших квадратов. Как видно из рис. 3, наблюдается хорошее соответствие экспериментальных данных с аппроксимационной кривой. Сравнение подгонки тех же данных с использованием традиционного графика Уильямсона–Холла (врезка к рис. 2) показывает, что “модифицированное” уравнение Уильямсона–Холла (2) приводит к гораздо лучшему согласию с экспериментом (рис. 3) и подтверждает наличие анизотропии деформации в плёнке. Из полученных величин коэффициентов первого члена в уравнении (2), равном $(0,9/D)$, установлен средний размер наночастиц, а из второго, пропорционального $\rho^{1/2}$, рассчитана плотность дислокаций. Результаты расчёта для плёночных пересыщенных ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ представлены в табл. 1. Здесь же приведены данные о наличии в них текстуры типа (200). Эта особенность учитывалась в расчётах интенсивностей поправочного коэффициента текстуры $P1$, представляющего собой долю не текстурированного образца по программе FullProf [8]. Результаты анализа показывают, что при

Таблица 1. Характеристика плёнок пересыщенных ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ по параметру кристаллической решётки a , плотности дислокаций ρ , размеру кристаллитов D , коэффициенту текстуры $P1$ в плёнках $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава

ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$	$Cd_{0,05}Pb_{0,95}S$	$Cd_{0,08}Pb_{0,92}S$	$Cd_{0,13}Pb_{0,87}S$	$Cd_{0,22}Pb_{0,78}S$	$Cd_{0,24}Pb_{0,76}S$
a , нм	0,59243	0,59188	0,59093	0,58951	0,58918
$\rho \cdot 10^{-15}$, м^{-2}	3,8	4,7	10,0	7,3	8,2
D , нм	280	307	386	426	248
$P1$	0,88	0,74	0,68	0,66	0,77

синтезе плёнок пересыщенных ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$ реализуется сложное структурное состояние. Из-за несоответствия параметров решётки PbS и подложки в объёме плёнки возникают дефекты кристаллического строения сульфида свинца и в первую очередь дислокации несоответствия (ДН), которые являются необходимыми равновесными элементами структуры, обеспечивающими релаксацию напряжений [13]. Согласно [14], образование дислокаций происходит при достижении так называемых критических напряжений. Их значения можно регулировать температурой синтеза или отжига, а также легированием изовалентной примесью. В настоящей работе замещение свинца в кристаллической решётке PbS изовалентным кадмием приводит к существенному снижению критических напряжений образования дислокаций и, следовательно, повышению плотности дислокаций до 10^{16} м^{-2} при $x = 0,132$, что приводит к формированию устойчивых тонкоплёночных соединений на основе сульфидов свинца и кадмия с сильно деформированной кристаллической решёткой.

Таким образом, с использованием полнопрофильного анализа рентгенограмм с компьютерным моделированием (программа FullProf) и “модифицированного” уравнения Уильямсона–Холла (MWH) впервые рассчитаны полные структурные характеристики для полученных методом коллоидно-химического осаждения плёнок пересыщенных ТРЗ $Cd_xPb_{1-x}S$. Среди них такие, как период кристаллической решётки, размер кристаллитов, плотность дислокаций и коэффициент текстуры, обеспечили необходимое описание особенностей рассматриваемых плёночных образцов.

При этом установлено, что средние значения размеров кристаллитов, из которых сформированы плёнки $Cd_xPb_{1-x}S$, находятся в диапазоне 250–430 нм с очень высокой плотностью дислокаций порядка 10^{16} м^{-2} .

Показано, что с увеличением долевой концентрации кадмия в твёрдых растворах $Cd_xPb_{1-x}S$ возрастают плотность дислокаций, размеры

кристаллитов, а также их количество с преимущественной ориентацией (200) в плоскости пленки.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 с использованием УНУ “НМК ИФМ” в рамках государственного задания ФАНО России по темам “Поток” № АААА-А18-118020190112-8 и НИОКР АААА-А16-116122810216-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
2. Warren B.E., Averbach B.L. // J. Appl. Phys. 1952. V. 23. P. 497–512.
3. Ribarik G., Ungar T. // Materials Sci. and Eng. A. 2010. V. 528. P. 112–121.
4. Маскаева Л.Н., Кутявина А.А., Марков В.Ф., Ваганова И.В., Воронин В.И. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 2. С. 319–328.
5. Vegard L. // Akad. Mat. Naturv. Kbhisse. 1947. № 2. P. 83.
6. Чичагов А.В., Сипавина Л.В. Параметры ячеек твердых растворов. М: Наука, 1982. 171 с.
7. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
8. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55–59.
9. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta. Metal. 1953. V. 1. P. 22–31.
10. Ungar T., Dragomir I., Revesz A., Borbely A. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 992–1002.
11. Ungar T., Borbely A. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 21. P. 3173–3175.
12. Ribarik G., Ungar T. // Materials Sci. and Eng. A. 2010. V. 528. № 1. P. 112–121.
13. Сидоров Ю.Г., Якушев М.В., Варавин В.С. и др. // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 11. С. 2095–2100.
14. Ежлов В.С., Мильвидская А.Г., Молодцова Е.В., Меженный М.В. // Материалы электронной техники. 2013. № 4. С. 13–17.

NEW APPROACH AT X-RAY INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE OF SUPERSATURATED FILMS OF $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ SOLID SUBSTITUTIONAL SOLUTIONS

I. V. Vaganova^{1,2}, L. N. Maskaeva^{1,2}, V. I. Voronin³, V. F. Markov^{1,2},
Corresponding Member of the RAS V. G. Bamburov^{1,4}

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation

²Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Disaster Relief, Ekaterinburg, Russian Federation

³M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

⁴Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

Received October 18, 2018

The films of supersaturated $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid substitutional solutions ($0 < x < 0,25$) with thickness 0.6–1.0 μm were synthesized by chemical bath deposition. The dependences of dislocation density, crystallite sizes and texture coefficient versus the cadmium content in the films were determined by analyzing X-ray diffraction spectra with the use of modified method of Williamson–Hall (MWH).

Keywords: optoelectronics, $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ solid solution films, Williamson–Hall method, microstructure, dislocation size.