

## Структура і елементний склад плівок $Pb_{1-x}Sn_xS$

П.В. Коваль<sup>1</sup>, А.С. Опанасюк<sup>1</sup>, А.І. Туровець<sup>2</sup>, І.С. Ташликов<sup>2</sup>, А.Г. Пономарьов<sup>3</sup>, П. Жуковські<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

<sup>2</sup> Білоруський державний педагогічний університет, вул. Радянська, 18, 220030 Мінськ, Білорусія

<sup>3</sup> Інститут прикладної фізики НАН України, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми, Україна

<sup>4</sup> Державний Університет Люблінська Політехніка, вул. Надбистрянська, 38D, Люблін, Польща

(Одержано 03.01.2015, у відредагованій формі – 04.06.2015, опубліковано online 10.06.2015)

В роботі методами дифрактометрії, растрової і атомно-силової мікроскопії, рентгенівського характеристичного випромінювання індукованого сфокусованим протонним пучком (PIXE), Резерфордівського зворотного розсіювання іонів гелію-4 проведено дослідження плівок твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , нанесених методом «гарячої стінки». Встановлено, що шари отримані в інтервалі температур конденсації  $T_s = (268-382)^\circ C$ , мають практично однофазну кристалічну структуру орторомбічної модифікації з параметрами ґратки, які знаходяться у діапазоні  $a = (0,4214-0,4293)$  нм,  $b = (1,1246-1,1313)$  нм  $c = (0,3980-0,4015)$  нм. Розміри областей когерентного розсіювання в плівках складають  $L_{(040)} = (35,5-47,5)$  нм,  $L_{(311)} = (44,4-51,5)$  нм.

Досліджено розподіл компонентів сполуки за площею плівок ( $\mu$ -PIXE), а також визначено їх елементний склад (PIXE). Встановлено, що отримані зразки дещо збіднені сіркою в порівнянні зі стехіометричним складом. Атомна концентрація компонентів, що входять до складу твердого розчину, змінюється в інтервалі  $C_{Pb} = 12,71-19,13$ ;  $C_{Sn} = 40,29-44,46$ ;  $C_S = 38,36-42,75$  ат. %. При збільшенні температури підкладки вміст свинцю в плівках збільшується, а сірки зменшується, атомна концентрація олова при цьому змінюється слабо.

**Ключові слова:** Плівки, Твердий розчин  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , Дифрактометрія, Структура, Субструктура, PIXE, Елементний склад.

PACS numbers: 84.60.Jt, 73.61.Ga

### 1. ВСТУП

Останнім часом плівки сполуки SnS привертають до себе підвищену увагу дослідників як альтернатива поглинаючим шарам  $CuInSe_2$  (CIS),  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  (CIGS) і  $CdTe$  при виготовленні дешевих тонкоплівкових сонячних елементів (SE) наземного базування [1]. Цей матеріал має близьку до оптимальної для перетворення сонячної енергії ширину забороненої зони ( $E_g = 1,3$  eV), власну провідність р-типу з концентрацією носіїв заряду  $10^{15}-10^{18}$   $cm^{-3}$ , великий коефіцієнт поглинання світла ( $\alpha \sim 10^5-10^6$   $cm^{-1}$ ), крім цього він характеризується значним часом життя носіїв заряду, а також досить високою їх рухливістю [1-3]. Важливим з точки зору широкомасштабного використання даної сполуки є те, що в своєму складі вона містить елементи, які широко поширені в земній корі і мають невисоку вартість видобутку [4]. Введення в сполуку SnS ізовалентною домішки (Pb) дозволяє варіювати ширину забороненої зони і період ґратки матеріалу, що дає додаткові можливості для хорошого сполучення зонної структури та кристалічних ґраток віконних і поглинаючих шарів SE. Крім цього, тонкі плівки твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xS$  можуть бути використані для створення приймачів інфрачервоного випромінювання, твердотільних лазерів та ін. [5-6].

Сьогодні плівки SnS і  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , отримують декількома методами, такими як імпульсне лазерне і термічне випаровування, хімічне та електрохімічне осадження сполуки, газотранспортний метод, термічне випаровування у вакуумі компонентів твердого розчину та ін. [1-9]. При цьому одним з найбільш прийнятних для отримання тонких шарів багатокомпонентних сполук і твердих розчинів є метод «гарячої

стінки» [10]. Даний метод довів високу ефективність і економічність при отриманні шарів напівпровідників високої якості, у зв'язку з тим, що ріст плівок відбувається в умовах, близьких до термодинамічної рівноваги, при цьому втрати вихідного матеріалу в процесі осадження є мінімальними.

В той же час, для практичного використання шарів  $Pb_{1-x}Sn_xS$  потрібно отримувати плівки з контрольованими і заданими наперед оптичними та електрофізичними характеристиками, які в свою чергу визначаються особливостями їх структури та субструктури. Проте роботи присвячені дослідженню впливу фізико-технологічних умов на фазовий склад і структурні характеристики плівок твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , нанесених методом «гарячої стінки», на сьогоднішній день практично відсутні, що і зумовило мету даного дослідження.

### 2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У роботі вивчалися плівки  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , отримані термічним випаровуванням у вакуумі ( $P \sim 10^{-3}$  Па) методом «гарячої стінки». Для проведення синтезу була використана стехіометрична (з точністю до  $5 \times 10^{-4}$  г) суміш компонентів твердого розчину Pb, Sn і S (чистота 99,999 %). Нанесення плівок  $Pb_{1-x}Sn_xS$  здійснювалося за допомогою кварцової трубки діаметром 1,2 см, всередині якої відбувалося перенесення пари від джерела речовини (випарника) до підкладки. Температура випарника і стінок трубки підтримувалася при температурі  $\sim 590^\circ C$ . Температура підкладки змінювалася в інтервалі  $T_s = (268-382)^\circ C$ . Час нанесення плівок становив 30 хв. Як підкладка використовувалося скло. Більш докладний

опис пристрою для нанесення плівок методом «гарячої стінки» наведено в роботі [11].

Морфологія поверхні тонких шарів досліджувалася методами растрової (РЕММА-102) і атомно-силової мікроскопії в контактному режимі (NT-206) з використанням кремнієвого кантилевера типу CSC21.

Структурні дослідження конденсатів були виконані на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 4-07 у Ni-фільтрованому Cu-K $\alpha$  випромінюванні мідного анода. Зняття спектрів проводилося в діапазоні кутів  $2\theta = 10^\circ\text{-}90^\circ$ , де  $2\theta$  – брегівський кут.

Інтенсивності дифракційних піків нормувалися на значення піка (040) орторомбічної фази. Фазовий аналіз проводився шляхом зіставлення міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності рентгенівських ліній від досліджених зразків та еталона за даними JCPDS [12].

Визначення міжплощинних відстаней орторомбічної фази твердого розчину здійснювалося за положенням K $\alpha_1$  складової всіх найбільш інтенсивних ліній, присутніх на дифрактограмах. Розрахунок сталих  $a$ ,  $b$  і  $c$  матеріалу проводився з використанням співвідношень [13-14]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання;  $h, k, l$  – індекси Міллера.

При цьому стала кристалічної ґратки  $b$  визначалася за лініями (040), (080), стала  $a$  за лініями (110), (120), (210), (150), (270), (190), а для періоду ґратки  $c$  найбільш прийнятними для розрахунку були лінії з індексами (021) і (081).

Надалі для отримання прецизійних значень сталих ґратки використовувався екстраполяційний метод Нельсона-Рілі [13-14].

Якість текстури плівок оцінювалося за методом Харріса. Кут між віссю текстури і перпендикуляром до різних кристаліграфічних площин розраховувався для тетрагональної ґратки з використанням співвідношень, наведених в [14].

Рентгенографічний метод був також застосований для визначення середнього розміру  $L$  областей когерентного розсіювання (ОКР) матеріалу з використанням рівняння Дебая-Шеррера [14].

Для визначення елементного складу зразків використовувався мікроаналітичний прискорювальний комплекс на основі компактного електростатичного прискорювача «Сокіл» з енергією пучка протонів до 2 МеВ (ІПФ НАН України, м. Суми). Для аналізу складу плівок використовувалося рентгенівське характеристичне випромінювання, індукване протонним пучком. При цьому знімалися сумарні спектри від декількох областей поверхні зразків (PIXE), поточкове сканування яких потім проводилося мікропучком ( $\mu$ -PIXE). Зазвичай сканувалася ділянка плівки розміром  $200 \times 200$  мкм $^2$ , розмір пучка сфокусованого зонда складав  $l \approx 5\text{-}10$  мкм, заряд  $Q = 4 \times 10^{-10}$  Кл/піксель, растр  $50 \times 50$  пікселів, крок сканування 5 мкм, енергія протонів  $E_p = 1,6$  МеВ.

Тут під пікселем розуміється стаціонарне положення зонда під час дискретного сканування. Особливості системи фокусування і сканування мікроаналітичного прискорювального комплексу описані в [15-16].

В результаті досліджень були отримані карти розподілу елементів, що входять до складу плівок за площею та визначено елементний склад конденсатів в декількох областях поверхні. Обробка спектрів PIXE, проводилася з використанням програми GUPIX. Для переходу від масової концентрації до атомної ( $C_i$ ) використовувалося стандартне співвідношення наведено в [17].

Для визначення елементного складу і товщини плівок Pb $_{1-x}$ Sn $_x$ S був також застосований метод Резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) іонів гелію-4 [11, 18]. Використовувався пучок з енергією 2 МеВ. Кут розсіювання іонів становив  $135^\circ$ . Обробка спектрів РЗР здійснювалася з використанням програми комп'ютерного моделювання взаємодії іонів з речовиною RUMP.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Електронно-мікроскопічні зображення поверхні плівок Pb $_{1-x}$ Sn $_x$ S отриманих при різних температурах підкладки, наведено на рис. 1а, б. Як видно з рисунка, плівки мають дрібнодисперсну структуру, що складається з пластинчастих кристалітів, характерних для сполуки SnS [19]. Розмір пластинок в площині дорівнював 2-3 мкм, в той час як їх товщина становила 0,2-0,4 мкм. Відповідні висновки підтверджуються даними атомно-силової мікроскопії (рис. 1в, г).

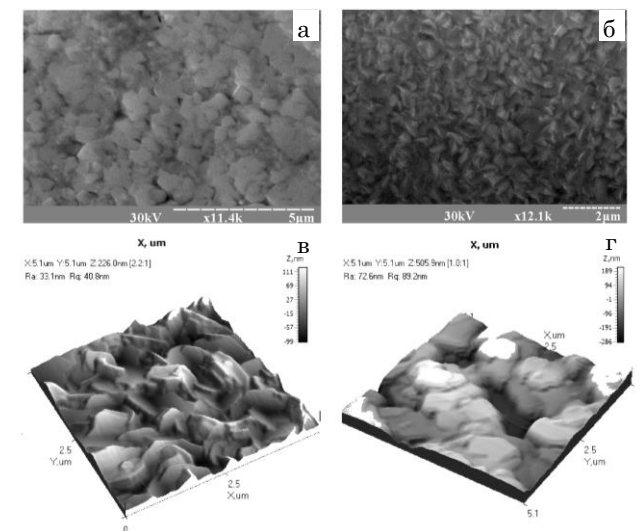


Рис. 1 – Електронно-мікроскопічні (а, б) і атомно-силові (в, г) знімки поверхні плівок, отриманих при  $T_s$ , °C: 330 (а, б), 361 (в, г)

Дифрактограми від плівок Pb $_{1-x}$ Sn $_x$ S представлені на рис. 2. Як видно з рисунка, на дифрактограмах від низькотемпературних конденсатів ( $T_s = 268\text{-}320$  °C) – в основному присутні інтенсивні відбиття від кристаліграфічних площин (040), (080) орторомбічної фази сполуки SnS (картка 14-620) зі змінним періодом ґратки на кутах  $31,62^\circ\text{-}31,80^\circ$  і  $66,00^\circ\text{-}66,28^\circ$ . Це свідчить про наявність у плівках текстури

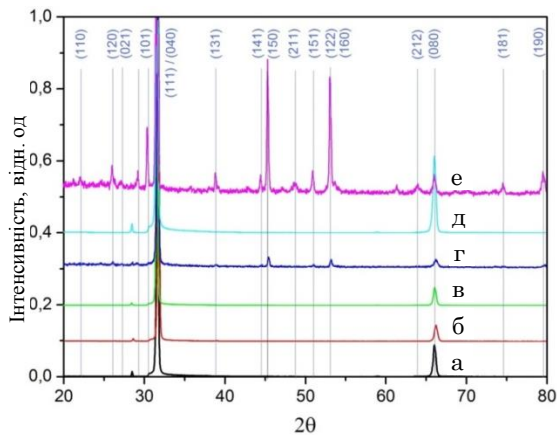


Рис. 2 – Дифрактограми від плівок  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , отриманих при  $T_s$ , °C: 268 (а), 290 (б), 320 (в), 330 (г), 361 (д), 382 (е)

високої якості. На рентгенограмах від таких плівок також присутні відбиття від площини (021) на кутах  $28,48^\circ$ - $28,64^\circ$  значно меншої інтенсивності.

На дифрактограмах від високотемпературних зразків ( $T_s > 330^\circ\text{C}$ ) виявляються відбиття і від інших кристалографічних площин орторомбічної фази, найбільш інтенсивними з них є відбиття від площин (101), (150), (160) і (190). Крім ліній орторомбічної фази на дифрактограмах реєструється також пік дуже малої інтенсивності ( $\sim 0,1\%$  від інтенсивності піка (040)) на кутах  $58,91^\circ$ - $61,42^\circ$ . Він, очевидно, належить одному з компонентів твердого розчину. Нажаль, точна ідентифікація фази по одному рефлексу не можлива. Таким чином, аналіз дифрактограм показав, що плівки  $Pb_{1-x}Sn_xS$  мають практично однофазну структуру орторомбічної модифікації.

Методом зворотних полюсних фігур в плівках виявлена досить досконала аксіальна текстура росту [040], про що свідчать значення орієнтаційного фактора ( $f = 3,69$ - $4,97$ ) наведені в табл. 1. Як видно з таблиці, якість текстури шарів  $Pb_{1-x}Sn_xS$  при зростанні температури підкладки помітно погіршується.

Нами проводилося рентгендифрактометричне визначення періоду ґратки матеріалу плівок, отриманих при різних режимах конденсації. Було встановлено, що параметри ґратки змінюються в діапазоні  $a = (0,4214$ - $0,4293)$  нм,  $b = (1,1246$ - $1,1313)$  нм,  $c = (0,3980$ - $0,4015)$  нм (таблиця 1). Ці значення досить добре корелюють з довідковими даними ( $a = 0,4328$  нм,  $b = 1,119$  нм,  $c = 0,3978$  нм) [12].

Таблиця 1 – Результати визначення структурних параметрів плівок твердого розчину  $Pb_{1-x}Sn_xS$

$T_s$ , °C	$f$	Сталі ґратки, нм			$L$ , нм	
		$a$	$b$	$c$	(040)	(131)
268	4,86	–	1,13140	–	36,9	–
290	4,78	0,4236	1,12746	0,40665	42,7	47,1
320	4,97	–	1,12958	–	43,6	–
330	3,69	0,4253	1,12716	0,39814	45,5	51,5
361	4,08	0,3450	1,12867	0,56164	47,5	–
382	3,77	0,4293	1,13079	0,40145	40,0	44,4

Результати визначення розміру ОКР за відбиттями від кристалографічних площин (040), (131), (080) також представлені в табл. 1. Встановлено, що розміри ОКР лежать в інтервалі  $L_{(040)} = (35,5$ - $47,5)$  нм,  $L_{(131)} = (44,4$ - $51,5)$  нм. При підвищенні температури конденсації від  $268^\circ\text{C}$  до  $361^\circ\text{C}$  помічена тенденція збільшення розміру ОКР у напрямку перпендикулярному площині (040) від  $L \sim 37$  нм до  $L \sim 48$  нм. Вище даної температури розмір ОКР зменшувався до 40 нм. Аналогічна тенденція спостерігалася і для розмірів ОКР у напрямі [131]. Слід зазначити, що наявність на залежностях  $L$ - $T_s$  максимуму для плівок, нанесених при оптимальних фізико-технологічних умовах, спостерігалася нами раніше в шарах сполук  $A_2B_6$  отриманих методом квазізамкненого об'єму [20-21].

Типові сумарні спектри РІХЕ (в логарифмічному масштабі), отримані від довільних областей поверхні плівок  $Pb_{1-x}Sn_xS$  після опромінення протонним пучком, представлені на рис. 3. Як видно з рисунка, на спектрах фіксуються тільки лінії від компонентів сполуки (Pb, Sn, S), а також скляної підкладки (Si).

Аналіз загальних спектрів виходу характеристичного рентгенівського випромінювання дозволив визначити склад плівок залежно від режимів їх нанесення (РІХЕ). Встановлено, що атомна концентрація компонентів, що входять до складу твердого розчину, змінюється в такому інтервалі значень  $C_{Pb} = 12,71$ - $19,13$ ;  $C_{Sn} = 40,29$ - $44,46$ ;  $C_S = 38,36$ - $42,75$  ат. %. При цьому при збільшенні температури підкладки вміст свинцю в плівках збільшується, а сірки зменшується, атомна концентрація олова при цьому змінюється слабо (табл. 2).

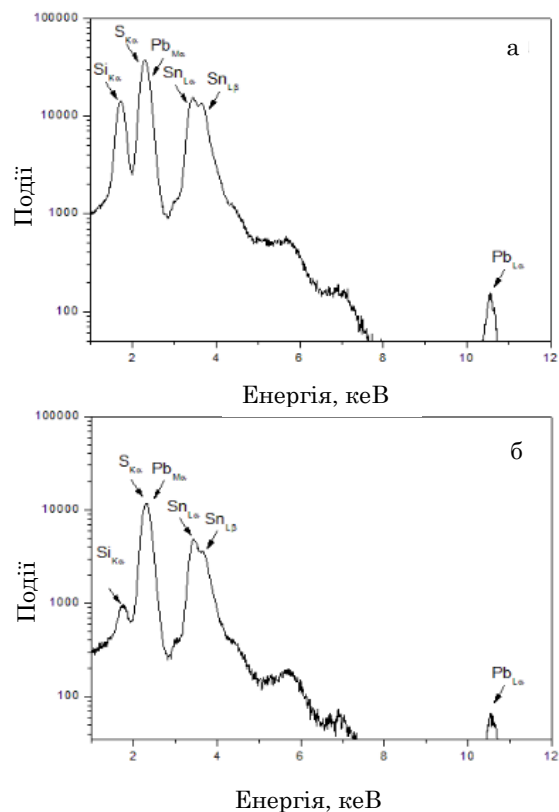
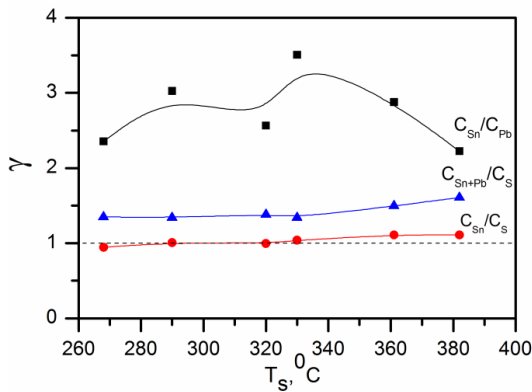


Рис. 3 – Сумарні спектри РІХЕ від плівок  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , отриманих при  $T_s$ , °C: 330 (а), 361 (б)

**Таблиця 2** – Результати аналізу елементного складу зразків методом PIXE

Елемент	Концентрація	$T_s, ^\circ\text{C}$					
		268	290	320	330	361	382
Pb	мас. (%)	36,58	31,26	34,87	28,34	32,8	38,71
	ат. (%)	17,11	14,22	16,28	12,71	15,46	19,13
Sn	мас. (%)	49,33	54,20	51,22	56,91	54,04	49,28
	ат. (%)	40,28	43,04	41,75	44,55	44,46	42,51
S	мас. (%)	14,09	14,54	13,91	14,75	13,16	12,01
	ат. (%)	42,6	42,74	41,97	42,75	40,08	38,36

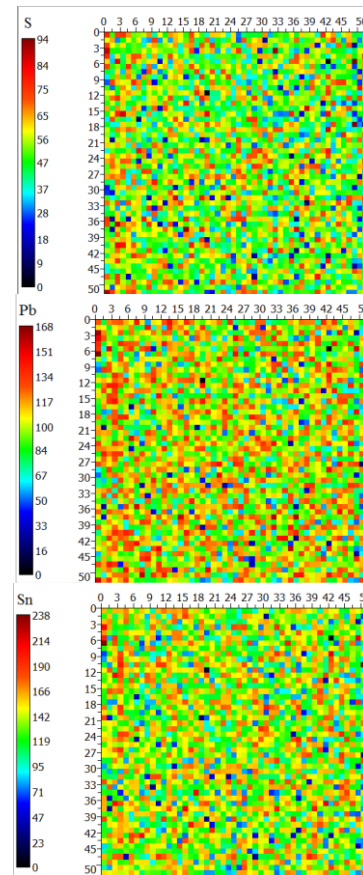
За результатами аналізу елементного складу зразків у подальшому нами знаходилися відношення атомних концентрацій компонентів  $\gamma = C_{\text{Sn}}/C_{\text{Pb}}$ ,  $C_{\text{Sn+Pb}}/C_{\text{S}}$ ,  $C_{\text{Sn}}/C_{\text{S}}$ , які визначають стехіометрію матеріалу. Відповідні дані наведені на рис. 4. Як видно з рисунка, отримані плівки дещо збіднені сіркою в порівнянні зі стехіометричним складом ( $\gamma = C_{\text{Sn+Pb}}/C_{\text{S}} = 1,35-1,61$ ).



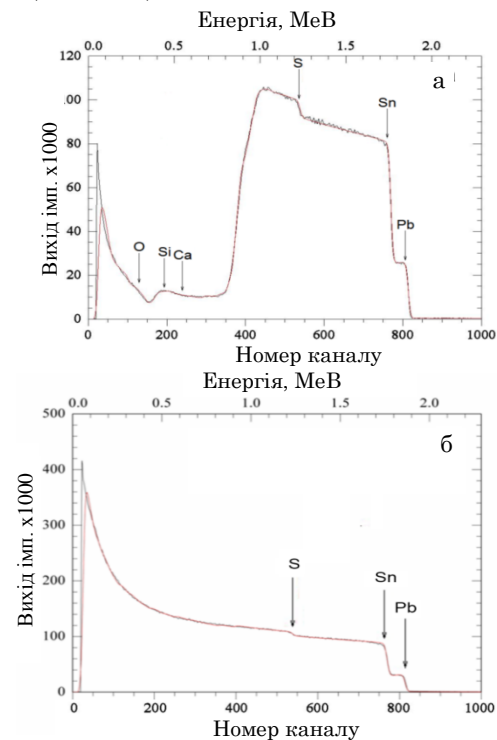
**Рис. 4** – Залежність відношення атомних концентрацій компонентів твердого розчину  $C_{\text{Sn}}/C_{\text{Pb}}$ ,  $C_{\text{Sn+Pb}}/C_{\text{S}}$ ,  $C_{\text{Sn}}/C_{\text{S}}$  від температури одержання плівок

Карти розподілу елементів по поверхні зразка в області для якої знімався спектр PIXE, представлені на рис. 5 ( $\mu$ -PIXE). Тут на шкалі біля карт вказано вихід в кожному пікселі кількості квантів характеристичного рентгенівського випромінювання індукованого сфокусованим протонним пучком в діапазоні енергій, що відповідають  $K_{\alpha}$ -піку відповідного елемента на спектрі рис. 3. Встановлено, що відмінність виходу характеристичного рентгенівського випромінювання в кожному пікселі знаходиться на рівні статистичного розкиду, тому можна констатувати, що компоненти твердого розчину розподілені за площею зразків досить однорідно. Таким чином, показано, що з точністю методу зміни складу твердого розчину за площею плівок не виявлено.

Типові спектри РЗР від двошарової системи  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}/\text{скло}$  представлені на рис. 6. Як видно з рисунків, свій внесок у спектри крім компонентів твердого розчину вносять елементи (O, Si, Ca), що належать підкладці.



**Рис. 5** – Карты розподілу елементів S, Sn, Pb по ділянці плівки  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$  розміром  $200 \times 200$  мкм, крок сканування 4 мкм ( $T_s = 330$  °C)



**Рис. 6** – Енергетичні спектри РЗР іонів  $\text{He}^+$  від плівок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}$ , отриманих при температурах підкладки  $T_s, ^\circ\text{C}$ : 330 (а) і 361 (б). Чорна лінія – експериментальний спектр, червона – спектр змодельований за допомогою програми RUMP

В результаті обробки спектрів РЗР з використанням програми RUMP, за аналогією до [22], вдалося визначити елементний склад плівок  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , їх товщину та побудувати розподіл компонентів твердого розчину за товщиною двошарової системи. Відповідні профілі представлені на рис. 7. За даними методу зворотного розсіювання товщина досліджених плівок становить  $d = 0,8-1,7$  мкм. Відзначимо, що підвищення температури підкладки при незмінному часі нанесення викликає збільшення товщини конденсатів.

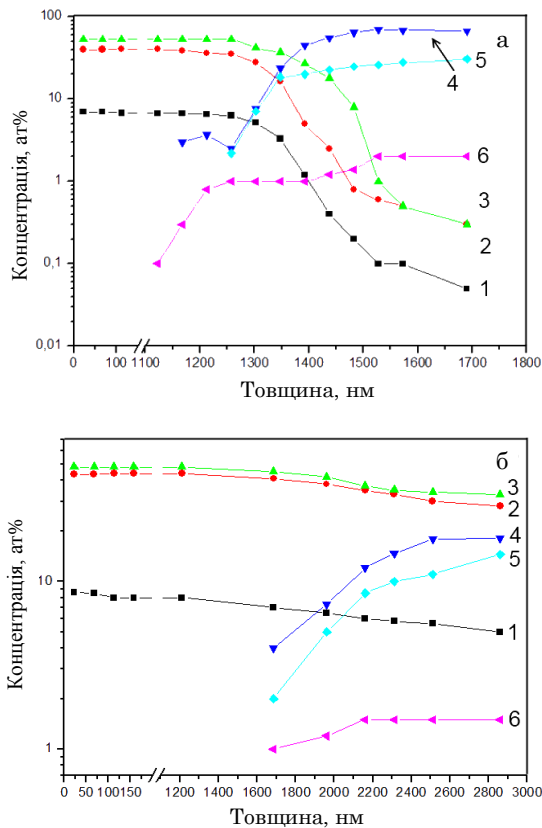


Рис. 7 – Профілі розподілу компонентів твердого розчину за товщиною плівок, отриманих при температурах підкладки  $T_s$ , °C: 330 (а) і 361 (б): 1 – Pb, 2 – Sn, 3 – S, 4 – O, 5 – Si, 6 – Ca.

Встановлено, що розподіл компонентів твердого розчину за товщиною плівок є досить однорідним,

неконтрольовані домішки в їх об'ємі з точністю методу не виявлені. Однак, встановлено, що поблизу підкладки формується перехідний шар забруднений домішками O, Si, Ca, що продифундували в матеріал з підкладки внаслідок високих температур конденсації плівок. З'ясовано, що товщина цього шару збільшується зі збільшенням температури підкладки.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. У результаті рентгенівських досліджень встановлено, що плівки  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , отримані методом гарячого стінки в інтервалі температур конденсації  $T_s = (268-382)$  °C, мають практично однофазну кристалічну структуру орторомбічної модифікації з параметрами ґратки, які знаходяться у діапазоні  $a = (0,4214-0,4293)$  нм,  $b = (1,1246-1,1313)$  нм  $c = (0,3980-0,4015)$  нм. Для них характерною є аксіальна текстура росту [040]. Розміри ОКР в плівках складають  $L_{(040)} = (35,5-47,5)$  нм,  $L_{(131)} = (44,4-51,5)$  нм, при цьому спостерігається тенденція до збільшення розміру ОКР при збільшенні їх температури конденсації.

2. Методами РІХЕ,  $\mu$ -РІХЕ проведено дослідження елементного складу тонкоплівкових зразків  $Pb_{1-x}Sn_xS$ . Встановлено, що атомна концентрація компонентів, які входять до складу твердого розчину, змінюється в інтервалі  $C_{Pb} = 12,71-19,13$ ;  $C_{Sn} = 40,29-44,46$ ;  $C_S = 38,36-42,75$  ат. %. При збільшенні температури підкладки вміст свинцю в плівках збільшується, а сірки зменшується, атомна концентрація олова при цьому змінюється слабо. Встановлено, що отримані зразки дещо збіднені сіркою в порівнянні зі стехіометричним складом ( $\gamma = C_{Sn+Pb}/C_S = 1,35-1,61$ ).

3. Побудовано карти розподілу елементів, що входять до складу плівок за площею поверхні. У результаті встановлено, що з точністю методу змін складу твердого розчину за площею зразків не виявлено.

4. З використанням методу РЗР побудовано розподіл елементів, що входять до складу твердого розчину за товщиною двошарової системи плівка-підкладка. Встановлено, що досліджені шари  $Pb_{1-x}Sn_xS$  досить однорідні за товщиною. Поблизу підкладки виявлений перехідний шар забруднений елементами, які належать матеріалу підкладки. Показано, що товщина цього шару збільшується зі збільшенням температури конденсації.



**Структура и элементный состав пленок  $Pb_{1-x}Sn_xS$** П.В. Коваль<sup>1</sup>, А.С. Опанасюк<sup>1</sup>, А.И. Туровец<sup>2</sup>, И.С. Ташлыков<sup>2</sup>, А.Г. Пономарев<sup>3</sup>, П. Жуковский<sup>4</sup><sup>1</sup> Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина<sup>2</sup> Белорусский государственный педагогический университет, ул. Советская, 18, 220030 Минск, Беларусь<sup>3</sup> Институт прикладной физики НАН Украины, ул. Петропавловская, 58, 40000 Сумы, Украина<sup>4</sup> Государственный Университет Люблинская Политехника, ул. Надбыстрианская, 38D, Люблин, Польша

В работе методами дифрактометрии, растровой и атомно-силовой микроскопии, рентгеновского характеристического излучения индуцированного сфокусированным протонным пучком (PIXE), Резерфордского обратного рассеяния ионов гелия-4 проведено исследование пленок твердых растворов  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , нанесенных методом «горячей стенки». Установлено, что слои полученные в интервале температур конденсации  $T_s = (268-382)^\circ C$ , имеют практически однофазную кристаллическую структуру орторомбической модификации с параметрами решетки, которые находятся в диапазоне  $a = (0,4214-0,4293)$  нм,  $b = (1,1246-1,1313)$  нм,  $c = (0,3980-0,4015)$  нм. Размеры ОКР в пленках составляют  $L_{(040)} = (35,5-47,5)$  нм,  $L_{(131)} = (44,4-51,5)$  нм.

Исследовано распределение компонентов соединения по площади пленок ( $\mu$ -PIXE), а также определен их элементный состав (PIXE). Установлено, что полученные образцы несколько обеднены серой по сравнению со стехиометрическим составом. Атомная концентрация компонентов, входящих в состав твердого раствора, изменяется в интервале  $C_{Pb} = 12,71-19,13$ ;  $C_{Sn} = 40,29-44,46$ ;  $C_S = 38,36-42,75$  ат. %. При увеличении температуры подложки содержание свинца в пленках увеличивается, а серы уменьшается, атомная концентрация олова при этом меняется слабо.

**Ключевые слова:** Пленки, Твердый раствор  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , Дифрактометрия, Структура, Субструктура, PIXE, Элементный состав.

**Structure and Elemental Composition of  $Pb_{1-x}Sn_xS$  Films**P.V. Koval<sup>1</sup>, A.S. Opanasyuk<sup>1</sup>, A.I. Turavets<sup>2</sup>, I.S. Tashlykov<sup>2</sup>, A.A. Ponomarev<sup>3</sup>, P. Zhukowski<sup>4</sup><sup>1</sup> Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine<sup>2</sup> Belarusian State Pedagogical University, 18, Sovetskaya, Str., 220030 Minsk, Belarus<sup>3</sup> Institute of Applied Physics of NAS of Ukraine, 58, Petropavlovskaya Str., 40000 Sumy, Ukraine<sup>4</sup> Lublin University of Technology, 38D, Nadbystrzycka Str., Lublin, Poland

In this paper by the methods of diffractometry, scanning and atomic force microscopy, X-ray characteristic radiation induced by focused proton beam (PIXE), Rutherford backscattering of helium-4 ions we have investigated  $Pb_{1-x}Sn_xS$  films obtained by "hot wall". It was found that layers obtained by condensation in the temperature range of  $T_s = (268-382)^\circ C$  have virtually a single phase orthorhombic crystal structure with lattice parameters which vary in the range of  $a = (0.4214-0.4293)$  nm,  $b = (1.1246-1.1313)$  nm,  $c = (0.3980-0.4015)$  nm. CSD sizes in the films are equal to  $L_{(040)} = (35.5-47.5)$  nm,  $L_{(131)} = (44.4-51.5)$  nm.

The distribution of the components of a compound of films ( $\mu$ -PIXE) and their elemental composition (PIXE) are determined. It was found that some samples were depleted by sulfur in comparison with the stoichiometric composition. Atomic concentration of the components of the solid solution varies in the range of  $C_{Pb} = 12.71-19.13$ ;  $C_{Sn} = 40.29-44.46$ ;  $C_S = 38.36-42.75$  at. %. By increasing the substrate temperature, the lead content in the films increases and the sulfur content decreases, the atomic concentration of tin in this case varies slightly.

**Keywords:** Films, Solid solution  $Pb_{1-x}Sn_xS$ , Diffractometry, Structure, Substructure, PIXE, Elemental composition.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S.B. Kim, et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 053901 (2013).
2. A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 305109 (2013).
3. A.L. Burton, A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 132111 (2013).
4. M.M. Ivashchenko, D.I. Kurbatov, I.Yu. Protsenko, H. Cheong, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 1, 01024 (2012).
5. A.M. Salem, M.O. Abou-Helal, *Mater. Chem. Phys.* **80**, 740 (2003).
6. T.A. Kuku, S.O. Azi, O. Osasona, *J. Mater. Sci.* **41**, 1067 (2006).
7. M. Devika, N.K. Reddy, S.V. Reddy, et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **20**, 1129 (2009).
8. N.K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, et al., *Appl. Phys.* **83**, 133 (2006).
9. B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, et al., *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4328 (2010).
10. A. Lopez-Otero, *Thin Solid Films* **49**, 3 (1977).
11. I.S. Tashlykov, A.I. Turavets, V.F. Gremenok, P. Zhukowski, *Przegląd Elektrotechniczny*, ISSN 0033-2097, R. 89 NR 3b/2013.
12. *Selected powder diffraction data for education straining (Search manual and data cards)* (Published by the International Centre for diffraction data, USA.63, 442, 1993).
13. B.E. Warren, *X-ray Diffraction* (Dover: New York: 1990).
14. Ja.S. Umanskij, Ju.A. Skakov, A.N. Ivanov, et al., *Crystallography, X-ray graph and electronmicroscopy* (Metallurgy: Moscow: 1982).
15. V.E. Storizhko, A.G. Ponomarev, V.A. Rebrov, et al., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **260**, 49 (2007).
16. D. Nam, A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, et al., *Thin Solid Films* **562**, 109 (2014).
17. F. Veinberg, *Devices and methods of physical metallurgy* (Mir: Moscow: 1973).
18. J.R. Tesma, M. Nastasi, J.C. Barbow, et al. *Handbook of modern ion beam materials analysis* (Pittsburgh: Materials Research Society: 1995).
19. A.A. Vozny, V.V. Kosyak, A.S. Opanasyuk, et al., *Proc. Conf. NAP-2015 4* No 1, 01NTF26 (Lviv: Ukraine: 2014).
20. V. Kosyak, A. Opanasyuk, P.M. Bukivskij, Yu.P. Gnatenko, *J. Crystal Growth* **312**, 1726 (2010).
21. A.S. Opanasyuk, D.I. Kurbatov, V.V. Kosyak, et al., *Crystallography Rep.* **57**, 927 (2012).
22. D. Kurbatov, A. Opanasyuk, S.M. Duvanov, et al., *Solid State Sci.* **13**, 1068 (2011).