

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Сеязнина Анастасия Дмитриевна

**СОСТАВ, СТРУКТУРА, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Cd_xPb_{1-x}S$ , ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание

ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Маскаева Лариса Николаевна**

Официальные оппоненты: **Дунюшкина Лилия Адиевна**, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), заведующая лабораторией электрохимического материаловедения

**Захарова Галина Степановна**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза

**Логунов Александр Александрович**, кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», старший научный сотрудник лаборатории технологий получения веществ электронной чистоты

Защита состоится 8 июня 2023 года в 12:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, Зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=4620>

Автореферат разослан « » апреля 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Кочетова Надежда  
Александровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Разработка полупроводниковых материалов для высокоэффективных элементов сенсорики, микро- и оптоэлектроники является одним из приоритетных направлений развития науки и техники в нашей стране, вследствие чего не ослабевает интерес к тонкоплёночным соединениям на основе халькогенидов металлов, в частности, к соединениям в системе CdS-PbS. Сульфиды кадмия и свинца являются известными материалами видимой (500 – 700 нм) и ближней инфракрасной (до 3100 нм) области, свойства которых достаточно изучены. Более привлекательными для исследователей, благодаря комплексу уникальных полупроводниковых и фотоэлектрических свойств, поддающихся варьированию путем изменения фазового и элементного состава, размера и формы зерен, являются образующиеся в системе CdS-PbS твёрдые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Более того, установленная термическая и радиационная стойкость поликристаллических пленок обсуждаемых твердых растворов обеспечивает им потенциальные преимущества по сравнению с другими сульфидными соединениями в приложениях, где необходимы высокая стабильность функциональных свойств при многолетней эксплуатации, включая оптоэлектронные устройства такие как фотодетекторы видимого и ближнего ИК-диапазонов, химические сенсоры для определения токсичных соединений в газовой и водной средах, фотоэлектрохимические ячейки и преобразователи солнечного излучения. Перспективность использования твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  обусловлена не только уникальными функциональными свойствами, но и простотой аппаратного оформления химического синтеза, а также возможностью его легкой адаптации к промышленному производству.

Согласно фазовой диаграмме системы CdS-PbS растворимость CdS в сульфиде свинца при 773 К составляет ~4.5 мол.%, а PbS в сульфиде кадмия – менее 0.1 мол.% даже при 1203К, поэтому при низких температурах (< 373 К) возможность образования твёрдых растворов замещения резко снижается. Однако, благодаря систематическим исследованиям на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ удалось получить плёнки пересыщенных твёрдых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , содержащие до 14-16 мол.% сульфида кадмия, хотя в этой системе существуют ограниченные области взаимной растворимости.

Несмотря на возможность управления морфологией, составом, кристаллической структурой и полупроводниковыми свойствами пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  путем изменения содержания солей металлов, комплексообразующих агентов, сульфидизаторов, pH реакционной смеси, температуры и длительности процесса, стоит обратить внимание, что в подавляющем большинстве публикаций преобладает интуитивный подход к выбору условий ведения процесса. Перспективным путем решения этой проблемы является выявление физико-химических закономерностей синтеза высокофункциональных слоёв твёрдых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  и комплексное исследование особенностей их роста и зарождения, морфологии,

элементного и фазового состава, полупроводниковых и фотоэлектрических свойств с установлением общих закономерностей, позволяющих проводить направленный синтез плёнок с заданными параметрами. Одной из интересных особенностей их получения является выраженное влияние на конечные результаты процесса анионной компоненты используемой соли кадмия. Ранее были выполнены комплексные сравнительные исследования по химическому синтезу слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  с использованием его кислородсодержащих солей (ацетата, сульфата, нитрата). Однако до настоящего времени отсутствуют аналогичные исследования по химическому синтезу тонких пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  различного состава с использованием растворимых галогенидов кадмия (хлорида, бромида, йодида), содержащих электрически активные анионные компоненты ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ).

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058(2020-2022 гг.), грантов РФФИ № 18-19-11051 “Фотодетекторы на основе керамической супрарешетки  $Pb-Cd-S-O$ , чувствительные в диапазоне 0,2 – 3,8 мкм” (2018-2020 гг.) и № 20-48-660041 р\_а “Разработка технологических основ изготовления переменных по свойствам фотодетекторов с высоким уровнем надежности на основе твердых растворов халькогенидов металлов для автоматических систем контроля и технического зрения роботов” (2020-2022 гг.).

**Цели и задачи.** Настоящая работа направлена на определение физико-химических закономерностей формирования тонкопленочных твердых растворов замещения в системе  $CdS-PbS$ , полученных химическим осаждением с использованием галогенидов кадмия, исследование их морфологии, фазового и элементного состава, кристаллической структуры, оптических и функциональных свойств.

Поставленная цель достигалась решением следующих взаимосвязанных задач:

- на основе анализа ионных равновесий в системе « $Pb^{2+}-Cd^{2+}-L-N_2H_4CS$ », где  $L-$  лиганды  $C_6H_{15}O_3N+C_6H_5O_7^{3-}$ ,  $(NH_2)_2(CH_2)_2+C_6H_5O_7^{3-}$ ,  $(NH_2)_2(CH_2)_2$ ,  $NH_3+C_6H_5O_7^{3-}$  определить концентрационные области совместного образования  $PbS$  и  $CdS$ ; провести выбор перспективной реакционной смеси для дальнейших исследований;

- химическим осаждением при варьировании концентрации солей галогенидов кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal-$   $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) в реакционной смеси « $Pb^{2+}-Cd^{2+}-C_6H_5O_7^{3-}-NH_3-N_2H_4CS$ » получить пленки в системе  $CdS - PbS$ ;

- изучить закономерности изменения морфологии, элементного состава, структурных характеристик пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ ; исследовать топологические особенности и механизм их формирования;

- исследовать оптические и функциональные свойства и оценить ширину запрещенной зоны, а также фото- и газочувствительные свойства твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  в зависимости от природы анионной составляющей соли кадмия.

**Объект исследования:** тонкие пленки PbS и пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученные химическим осаждением на подложки из ситалла, предметного стекла и кварца при использовании в реакционной смеси различных галогенидов кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal - Cl^-, Br^-, I^-$ ).

**Предмет исследования:** совокупность экспериментальных данных по морфологии, элементному и фазовому составу, кристаллической структуре, полупроводниковых и сенсорных свойств пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  различного состава.

### Научная новизна

Полученные в настоящей диссертационной работе результаты являются новыми и оригинальными, включая следующие закономерности.

1. Впервые установлен ряд кинетических особенностей зарождения и роста твердой фазы PbS в присутствии различных лигандов, проведена оценка энергии активации процесса, установлено влияние пространственной структуры лиганда на процесс формирования твердой фазы сульфида свинца.

2. Впервые в «аммиачно-цитратной», «этилендиамин-цитратной» и «этилендиаминовой» реакционных системах выявлена асимбатная зависимость между линейными размерами зерен (50, 40, 35 нм), из которых образованы пленки в системе CdS-PbS, и содержанием сульфида кадмия (12, 19 и 9 мол.%) в составе пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  за счёт увеличения вклада поверхностной составляющей энергии Гиббса образующих пленку частиц.

3. Выполнена количественная оценка феноменологических параметров микрорельефа (средняя арифметическая  $R_a$  и средняя квадратическая  $R_q$  шероховатости, максимальная высота профиля  $R_z$ , фрактальная размерность  $D$ ), позволившая определить механизм роста и формирования полупроводниковых плёнок при совместном осаждении CdS и PbS по модели кластер-кластерная агрегация – ССА.

4. Впервые полнопрофильным анализом рентгенограмм установлено образование твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  кубической структуры типа  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), в которых содержание кадмия  $x$  определяется нуклеофильностью анионной компоненты соли кадмия и уменьшается в ряду  $CdCl_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdI_2$  от 0.007 – 0.068 до 0.005 – 0.038.

5. Установлена нелинейная эволюция элементного и фазового состава пленок в системе CdS-PbS, а также критическая начальная концентрация ионов кадмия в реакционной смеси, равная 0.04 моль/л, превышение которой приводит к резкому снижению содержания аморфной фазы CdS от 24 – 32 до 1 – 10 мол. %.

6. Установлена экстремальная зависимость ширины запрещенной зоны пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  с максимальными значениями от 0.54 до 0.58 эВ при

концентрации соли кадмия в реакционной смеси 0.06 моль/л в ряду  $\text{CdI}_2 \rightarrow \text{CdBr}_2 \rightarrow \text{CdCl}_2$  с последующим снижением  $\Delta E$  до 0.51, 0.53 и 0.54 эВ, соответственно.

7. Определены функциональные свойства двухфазных плёнок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$  в зависимости от концентрации соли кадмия  $\text{CdHal}_2$  ( $\text{Hal} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) и сделан вывод о роли индивидуальной фазы сульфида кадмия в осуществлении механизма фотопроводимости в полупроводниковых слоях.

8. Впервые исследована чувствительность сенсорных элементов на основе двухфазных плёнок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$  к аммиаку и определена концентрация кислотно-основных адсорбционных центров на их поверхности.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные экспериментальные результаты и выявленные на их основе обобщения вносят существенный вклад в развитие физико-химических основ синтеза высокофункциональных пленок в системе  $\text{CdS-PbS}$ , включая следующие закономерности.

1. Установлен размерный эффект содержания кадмия  $x$  при формировании пленок твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  в процессе химического осаждения, обусловленный увеличением вклада свободной энергии образующих пленку наночастиц.

2. Разработаны условия химического осаждения на подложках из ситалла и кварцевого стекла пленок пересыщенных твердых растворов замещения  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  ( $x \leq 0.068$ ) требуемого состава при изменении содержания солей кадмия  $\text{CdHal}_2$  ( $\text{Hal} - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) в реакционных смесях.

3. Снижение нуклеофильности анионной компоненты соли кадмия в ряду  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$  и, соответственно, активности тиомочевины в составе промежуточного реакционного комплекса приводит к уменьшению содержания кадмия  $x$  в составе тонкопленочного твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ .

4. Установленные особенности химического осаждения пленок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  имеют важное как практическое значение для проведения целенаправленного синтеза, так и фундаментальное – для развития теоретических представлений о влиянии галогенид-ионов в реакционной смеси на состав твердых растворов в системе  $\text{CdS-PbS}$ .

5. Впервые установлено, что пленки  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ , химическое осаждение которых проводилось с использованием  $\text{CdI}_2$  пригодны для создания фотодетекторов и фотоприемных устройств различного назначения для ближнего диапазона ИК-спектра,  $\text{CdBr}_2$  – преобразователей солнечного излучения, а  $\text{CdCl}_2$  – химических сенсоров для определения аммиака в воздушной среде.

**Методология и методы научного исследования.** Для достижения поставленных задач в работе использован комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез пленок выполнен по технологии химического осаждения, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ. Кинетические

исследования химического осаждения твердой фазы PbS проведены методом избыточных концентраций с использованием обратного трилометрического титрования. Толщина синтезированных полупроводниковых пленок оценена с помощью микроинтерферометра Линника. Морфология и параметры микрорельефа поверхности пленок исследованы методами электронной и атомно-силовой микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU и сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima II. Элементный состав и распределение элементов по глубине установлены по результатам энергодисперсионного анализа и Оже-спектроскопии. Аттестация пленок по фазовому составу и кристаллической структуре выполнена с помощью рентгеновской дифракции. Для уточнения структурных характеристик использован метод полнопрофильного анализа Ритвельда. Съемка спектров отражения для определения оптических свойств полученных соединений проведена на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR в диапазоне длин волн 200-2600 нм. Фотоэлектрические характеристики слоев измерены на установке К.54.410 при облучении фоточувствительных образцов ИК-излучением, исходящим от абсолютно черного тела (АЧТ) при температуре 573 К. ИК-спектры были записаны на Фурье-спектрометре Bruker Alpha, приставка НПВО (ZnSe) в диапазоне 500 – 4000 см<sup>-1</sup>. Вольт-амперные характеристики и величину отклика к аммиаку регистрировали источником-измерителем Keithley 2450. Для освещения сенсорных элементов при регистрации ВАХ использован симулятор солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованный лампой Osram XBO 500W/H OFR.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования влияния стерического фактора лиганда и его природы на скорость реакции химического осаждения сульфида свинца из водных растворов, а также на состав, структуру и морфологию пленок PbS. Заполнение подложки по механизму послойно-островкового роста плёнок PbS.
2. Результаты химического осаждения пленок пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S кубической структуры типа *B1* (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ) при использовании солей кадмия 0.01 – 0.08 моль/л CdCl<sub>2</sub> и 0.01 – 0.1 моль/л (CdBr<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>), а при 0.1 моль/л CdCl<sub>2</sub> дополнительно кристаллической фазы гексагонального Cd<sub>y</sub>S типа *B4* (пр. гр. *P63mc*).
3. Размерный фактор при образовании пленок пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S химическим осаждением, связанный с увеличением вклада поверхностной составляющей энергии Гиббса образующих пленку наночастиц.
4. Механизм формирования плёнок в системе CdS-PbS путем агрегации кластер-кластер (Cluster-cluster aggregation – CCA).
5. Область применения пленок в системе PbS – CdS определяется природой соли кадмия: создание преобразователей солнечной энергии (CdBr<sub>2</sub>), фотодетекторов и

фотоприемных устройств различного назначения для ближнего диапазона ИК-спектра ( $\text{CdI}_2$ ), сенсорных элементов для определения аммиака в воздушной среде ( $\text{CdCl}_2$ ).

**Степень достоверности.** Достоверность результатов работы обеспечена комплексным применением взаимодополняющих методов при определении состава, структуры и свойств материалов; согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в научной литературе сведениями, а также апробацией работы на международных и всероссийских конференциях.

**Апробация работы.** Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на Русско-Китайской конференции ASRTU «Alternative energy: materials, technology and devices» (Екатеринбург, 2018), V международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (Минск, 2020), XXI международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020), III международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2021) IX международной научной конференции «Actual problems of solid state physics» (Минск, 2021), XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022), VI международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2022), XII конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» (Екатеринбург, 2022).

**Личный вклад автора.** Соискателем проведены критический анализ литературных данных, расчёт концентрационных областей образования пленок в системе  $\text{PbS-CdS}$ , химическое осаждение, исследование электрофизических и функциональных свойств синтезированных плёнок. Обработка и интерпретация результатов рентгеноструктурных и оптических исследований выполнены при непосредственном участии автора. Обсуждение полученных результатов и написание статей осуществлялось с научным руководителем д.х.н., профессором Л.Н. Маскаевой и соавторами работ.

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, основных выводов и списка литературы, содержащего 200 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 146 страницах, включает в себя 51 рисунок и 15 таблиц.

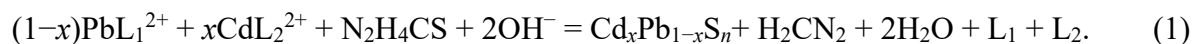
#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена научная новизна, обсуждались теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования.



**В первой главе** приведена характеристика используемых реактивов, методика химического осаждения пленок в системе CdS-PbS, включающая обезжиривание и травление поверхности подложек для обеспечения адгезии, особенности приготовления реакционной смеси, описана методика кинетических исследований образования твердой фазы PbS. Синтезированные пленки исследовали с помощью интерференционного метода, растровой электронной микроскопии (РЭМ) с элементным анализом (EDX), атомно-силовой микроскопии (АСМ), Оже-спектроскопии, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, спектрофотометрии в видимом и ближнем ИК-диапазонах спектра. Фоточувствительные свойства пленок измеряли на стенде К.54.410 (источником излучения АЧТ с  $T = 573 \text{ K}$ ), фототок – двухзондовым методом при освещении пучком света  $100 \text{ мВт/см}^2$  от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A (лампа Osram XBO 500W/H OFR), поверхностно-чувствительные свойства оценивали по изменению сопротивления сенсорного элемента в присутствии анализируемого газа.

**Во второй главе** обосновывается выбор наиболее подходящей реакционной смеси для получения твердых растворов в системе CdS-PbS химическим осаждением по реакции:



Анализ литературы показал, что популярными лигандами, связывающими ионы свинца ( $\text{L}_1$ ) и кадмия ( $\text{L}_2$ ) в комплексы, являются цитрат натрия, аммиак, этилендиамин, триэтанолламин и их комбинации. Учитывая характер взаимодействия этих лигандов с металлами и их химическую природу, были составлены сочетания лигандов, а реакционные смеси их включающие обозначены, как аммиачно-цитратная ( $\text{NH}_3\text{-Cit}$ ), этилендиамин-цитратная ( $\text{En-Cit}$ ); триэтанолламин-цитратная ( $\text{TEA-Cit}$ ) и этилендиаминовая ( $\text{En}$ ). Для минимизации экспериментального поиска параметров синтеза плёнок на основе анализа ионных равновесий в используемых реакционных смесях определены концентрационные области совместного образования сульфидов кадмия и свинца, а также области формирования примесных фаз в виде гидроксидов металлов  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

В основу расчета граничных условий образования сульфидов металлов из растворов, содержащих тиомочевину, легло положение об ее обратимом характере гидролитического разложения при  $\text{pH} \approx 11.8 - 12.2$  [1]:



Для компенсации избыточной поверхностной энергии образующихся зародышей требовалось обеспечить определенную степень пересыщения  $\Delta$ , т.е. превышение ионного произведения концентраций свободных ионов металла  $\text{M}^{2+}$  и серы  $\text{S}^{2-}$  ( $\text{ПИ}_{\text{MS}}$ ) по сравнению с произведением его растворимости  $\text{ПР}_{\text{MS}}$ :

$$\text{ПИ}_{\text{MS}} = \Delta \cdot \text{ПР}_{\text{MS}}. \quad (3)$$

В соответствии с методикой, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ, для определения минимально необходимой концентрации соли металла, обеспечивающей образование твердой фазы MS, использовано выражение [2]:

$$pC_{\text{H}} = p\text{PP}_{\text{MS}} - p\alpha_{\text{M}^{2+}} - (pk_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2} + \frac{1}{2}pK_{\text{C}} - 2p\text{H} + \frac{1}{2}p[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}} + \frac{1}{2}p\frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{с}}}) - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_{\text{M}}}{R \cdot T \cdot r_{\text{кр}}}, \quad (4)$$

для гидроксидов металлов:

$$pC_{\text{H}} = \text{PP}_{\text{M}(\text{OH})_2} - p\alpha_{\text{M}^{2+}} - 2pK_{\text{w}} + 2p\text{H}, \quad (5)$$

где  $p$  – показатель (отрицательный логарифм);  $C_{\text{H}}$  – начальная концентрация соли свинца или кадмия;  $p\text{PP}_{\text{MS}}$ ,  $p\text{PP}_{\text{M}(\text{OH})_2}$  – показатели произведения растворимости сульфидов CdS, PbS и гидроксидов Cd(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>;  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]_{\text{H}}$  – начальная концентрация тиомочевины в растворе;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия сульфида металла;  $V_{\text{M}}$  – мольный объем синтезируемой фазы;  $r_{\text{кр}}$  – радиус зародыша критического размера;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура процесса,  $k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}$ ,  $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$  – константы ионизации сероводорода и цианамиды;  $K_{\text{C}}$  – константа гидролитического разложения тиомочевины;  $\beta_{\text{с}}$  и  $\beta_{\text{ц}}$  – величины, включающие значения констант ионизации сероводорода H<sub>2</sub>S и цианамиды H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, рассчитанные по выражениям  $\beta_{\text{с}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HS}^-}^1 [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}$ ,  $\beta_{\text{ц}} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{HCN}^-}^1 [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$ , где  $k_{\text{HS}^-}^1$ ,  $k_{\text{HCN}^-}^1$  и  $k_{\text{H}_2\text{S}}^{1,2}$ ,  $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}^{1,2}$  – константы ионизации сероводорода и цианамиды по первой ступени и суммарные по двум ступеням;  $p\alpha_{\text{M}^{2+}}$  – показатель доли свободных не закомплексованных ионов свинца или кадмия.

В качестве примера на рис. 1 приведено графическое построение концентрационных областей для аммиачно-цитратной системы (NH<sub>3</sub>-Cit) в трёхмерных координатах «показатель начальной концентрации соли металла  $pC_{\text{H}}$  – pH – концентрация вводимого лиганда [L] (L – Cit<sup>3-</sup>)». Выполненная термодинамическая оценка позволила определить перспективный состав реакционной смеси. Аналогичные расчеты выполнены для этилендиамин-цитратной (En-Cit); триэтаноламин-цитратной (TEA-Cit) и этилендиаминовой (En) реакционных смесей.

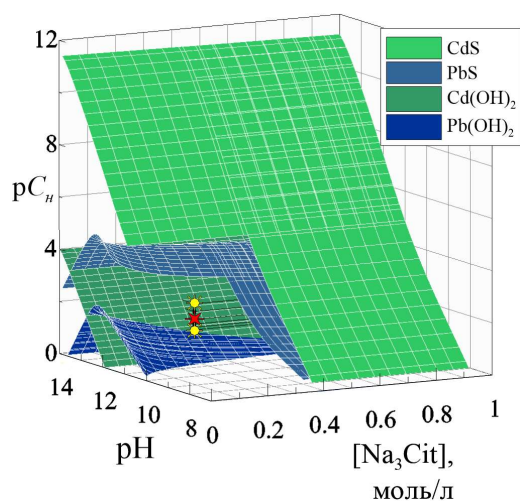


Рисунок 1 – Концентрационные области образования твердых фаз PbS, CdS, Pb(OH)<sub>2</sub> и Cd(OH)<sub>2</sub> в системе «Pb<sup>2+</sup> – Na<sub>3</sub>Cit – Cd<sup>2+</sup> – NH<sub>4</sub>OH – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS». Расчеты проведены при  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$  моль/л и  $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0.6$  моль/л,  $T = 298$  К. Красной звездочкой показаны выбранные для синтеза условия при  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0.04$  моль/л, желтыми – при концентрациях CdCl<sub>2</sub> от 0.01 до 0.10 моль/л

Поскольку основой твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  является  $PbS$ , были проведены кинетические исследования его химического осаждения в обсуждаемых реакционных смесях. Расчёт константы скорости реакции превращения соли свинца в сульфид при различных температурах (333, 343 и 353 К) позволил определить эффективную энергию активации процесса: 32.60 кДж/моль для ТЕА-Cit и 48.66 кДж/моль для En-Cit (на вставках рис. 2а, б и в).

Для объяснения взаимодействия тиомочевины с металлом, окруженным лигандами с разветвленной структурой, проведена оценка стерического фактора  $P$ , используемого в теории активных столкновений для учета взаимного расположения молекул в момент соударения, по уравнению

$$P = \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right). \quad (6)$$

Для расчета энтропии образования активированного комплекса  $\Delta S_0^\ddagger$  использовано выражение:

$$\Delta S_0^\ddagger = R \left[ \ln \left( A \cdot \frac{hN_A}{RT} \right) - 1 \right], \quad (7)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, физический смысл которого в теории ТАК – частота распада активированного комплекса,  $T$  – температура процесса (353 К),  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $N_A$  – число Авогадро,  $h$  – постоянная Планка.

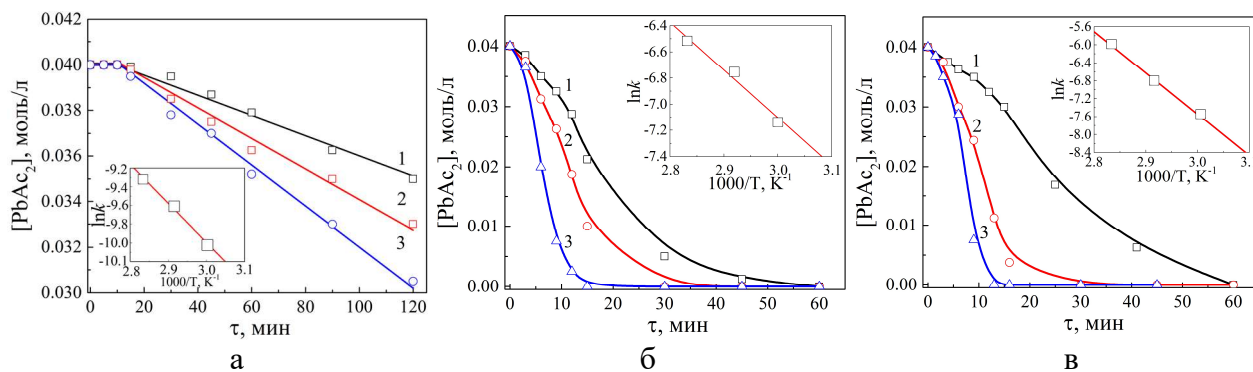


Рисунок 2 – Кинетические кривые, полученные при 333 К (1), 343 К (2), 353 К (3), и зависимость логарифма константы скорости химического осаждения  $PbS$  от обратной температуры (на вставках) в реакционных смесях: ТЕА-Cit (а), En-Cit (б),  $NH_3$ -Cit (в)

Оценка стерического фактора  $P$  в реакционных смесях  $NH_3$ -Cit ( $2.44 \cdot 10^{-5}$ ), En-Cit ( $1.59 \cdot 10^{-9}$ ) и ТЕА-Cit ( $3.02 \cdot 10^{-13}$ ), характеризующего вероятность столкновения тиомочевины с комплексом металла, окруженным лигандами, свидетельствует о возникающих стерических затруднениях и возможных неблагоприятных условиях зарождения и роста плёнок в этилендиамин-цитратной и триэтаноламин-цитратной системах. Подтверждением этого служит сплошность покрытия подложки пленкой и ее максимальная толщина, уменьшающиеся в ряду  $NH_3$ -Cit (100%, 970 нм), En-Cit (90%, 450 нм) и ТЕА-Cit (50%,

200 нм). Поэтому из дальнейшего рассмотрения исключена не перспективная, на наш взгляд, триэтаноламин-цитратная реакционная смесь.

Рентгеновской дифракцией установлено, что при химическом осаждении получены пленки сильно пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  по замещающему компоненту, в частности,  $0 \leq x \leq 0.12$  (рис. 3 а),  $0.005 \leq x \leq 0.19$  (рис. 3 б) и  $0 \leq x \leq 0.089$  (рис. 3 в). Впервые при формировании пленок в используемых реакционных смесях обнаружен размерный эффект, реализующийся за счёт увеличения вклада поверхностной составляющей энергии Гиббса частиц, образующих пленку и проявляющийся в увеличении содержания кадмия в составе твердого раствора с уменьшением среднего размера кристаллитов до  $\sim 30 - 50$  нм (рис. 3).

Оценка фазового состава слоёв показала, что плёнки, синтезированные в этилендиаминовой и этилендиамин-цитратной реакционных ваннах, содержат до 50 % индивидуальной фазы сульфида кадмия. В результате эти полупроводниковые слои имеют высокое сопротивление и низкую вольтовую чувствительность, что затрудняет их применение в оптоэлектронных устройствах – сенсорах и фотодетекторах. Поэтому для дальнейшего исследования была выбрана цитратно-аммиачная реакционная смесь.

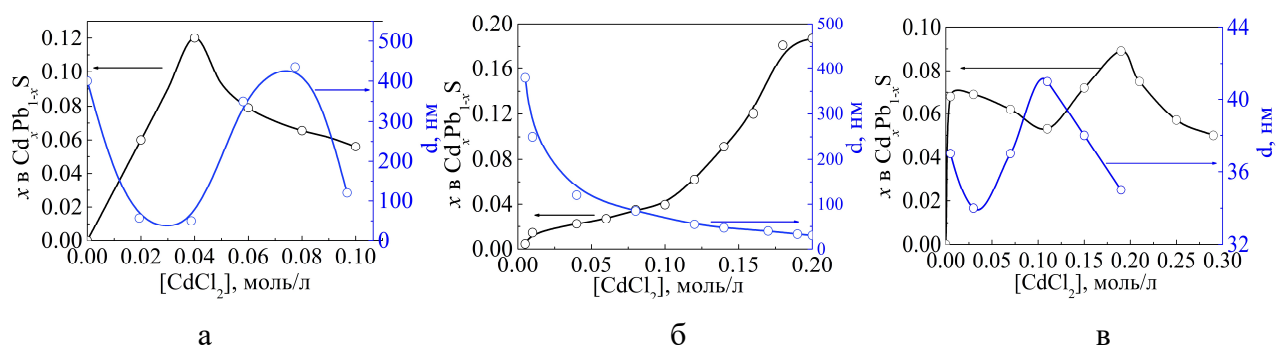


Рисунок 3 – Влияние концентрации хлорида кадмия в аммиачно-цитратной (а), этилендиамин-цитратной (б) и этилендиаминовой (в) реакционных смесях на содержание кадмия  $x$  в твердом растворе замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  и размер кристаллитов пленки.

**В третьей главе** содержатся результаты исследований зарождения и роста пленок  $CdS-PbS$ , а также их морфологии, состава и кристаллической структуры при использовании галогенидов кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal - Cl, Br, I$ ) в аммиачно-цитратной реакционной смеси при варьировании длительности процесса химического осаждения.

Электронной микроскопией показана эволюция морфологии плёнок в системе  $CdS-PbS$  в процессе роста рис. 4. Трансформация поверхности слоёв от небольших скоплений тетраэдрических зёрен (30 минут) через слипание островков и вторичное зарождение более мелких частиц пирамидальной формы (60 минут) к крупным кристаллитам кубической формы к 120-ой минуте показана на примере пленок, полученных из реакционной смеси, содержащей 0.10 моль/л  $CdCl_2$ . Таким образом, рост пленок в системе  $CdS-PbS$  на подложке реализуется

по механизму Странского – Крастанова, известному как механизм послойного-плюс-островкового роста.

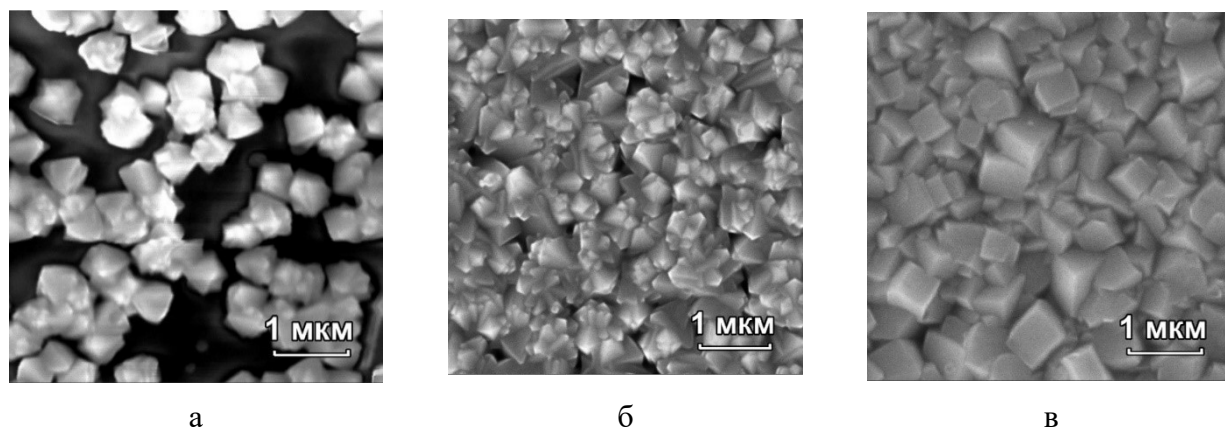


Рисунок 4 – Микроизображения пленок CdS-PbS, осажденных на предметное стекло из реакционной смеси, содержащей 0.10 моль/л  $\text{CdCl}_2$  в течение 30 (а), 60 (б) и 120 (в) минут

Исследование микрорельефа поверхности пленок в системе CdS-PbS методом атомно-силовой микроскопии, осажденных с использованием хлорида кадмия от 0.01 до 0.10 моль/л, показало подобные изменения топологии поверхности пленок при варьировании длительности синтеза от 15 до 120 минут, что подтверждает послойно-островковый механизм роста (рис. 5).

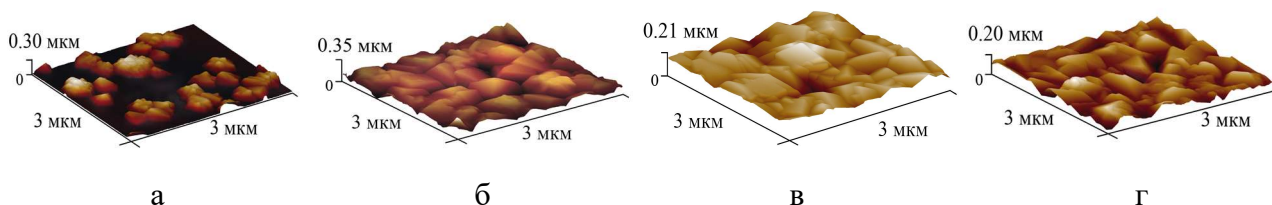


Рисунок 5 – Трехмерные АСМ изображения пленок CdS-PbS, осажденных в течение 15 (а), 45 (б), 90 (в) и 120 (г) минут из реакционной смеси, содержащей 0.06 моль/л  $\text{CdCl}_2$

Дополнительно была проведена количественная оценка феноменологических характеристик поверхности АСМ-изображений пленок (средняя арифметическая  $R_a$  и средняя квадратическая  $R_q$  шероховатости, максимальная высота профиля  $R_z$ , фрактальная размерность  $D$ ) с помощью программы Image Analysis P9. Обнаружено, что степень шероховатости и фрактальная размерность уменьшаются с увеличением длительности осаждения, что связано с формированием более однородных слоёв. Рассчитанные значения фрактальной размерности лежат в диапазоне от 2.05 до 2.27, соответствуя реализации преимущественно модели кластер-кластерной агрегации в механизме зародышеобразования и роста пленок [3].

В работе было показано влияние анионной компоненты соли кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal - Cl, Br, I$ ) на морфологию пленок в системе  $CdS-PbS$  (рис. 6). Уменьшение среднего размера зерен, формирующих пленки, в ряду применяемых в реакционной смеси солей  $CdCl_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdI_2$  согласуется со снижением их толщины и скоростью разложения тиомочевины при уменьшении pH раствора от 12.3 ( $CdCl_2$ ) до 12.0 ( $CdBr_2$ ) и 11.3 ( $CdI_2$ ).

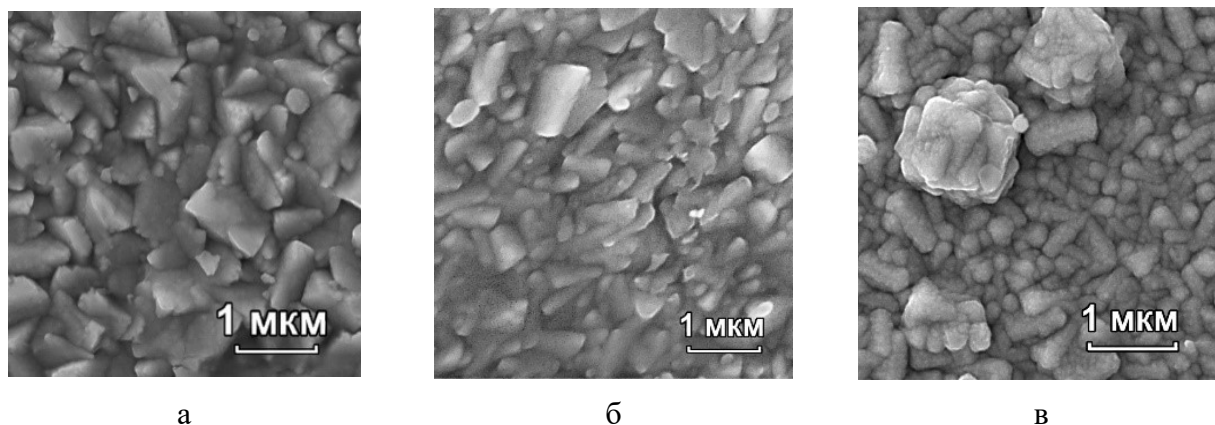


Рисунок 6 – Микроизображения пленок  $CdS-PbS$ , осажденных на кварцевое стекло из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л  $CdCl_2$  (а),  $CdBr_2$  (б) и  $CdI_2$  (в)

Состав пленок, полученных в присутствии 0.01 – 0.10 моль/л хлорида, бромида или йодида кадмия в реакционной ванне, изучен с помощью локального энергодисперсионного элементного микроанализа (EDX). Содержание основных элементов (Pb, Cd, S) исследовано не менее чем в 10 точках по всей площади поверхности. На рис.7а приведены соотношения в атомных процентах между суммой металлов ( $[Cd] + [Pb]$ ) и серой [S] в пленках в зависимости от содержания галогенида кадмия в реакционных смесях. С увеличением концентрации соли кадмия в реакционной смеси до 0.04 моль/л в плёнках наблюдается избыток металлов по сравнению с серой. Дальнейшее повышение концентрации (до 0.08 моль/л) соли кадмия в растворе приводит к обеднению слоёв по кадмию или свинцу, а при 0.10 моль/л  $CdHal_2$  слои формируются с недостатком по сере. Зависимость содержания галогена в исследованных пленках от концентрации  $CdHal_2$  имеет экстремальный характер (рис. 7б). Максимальная концентрация этих элементов в пленках, синтезированных с использованием 0.04 моль/л хлорида, бромида и йодида кадмия, составила Cl – 1.1 ат.%, Br – 1.4 ат.% и I – 1.9 ат.%, соответственно.

Концентрационные профили распределения элементов по глубине пленок  $CdPbS$  получены методом Оже-спектроскопии. На их поверхности обнаружено до 26 ат.% кадмия, 24 ат.% серы и 50 ат.% углерода, (рис. 8а). Наличие атомов углерода обусловлено поверхностными загрязнениями. После травления пленки в течение 1 мин углерод на поверхности исчезает, появляется свинец, а содержание основных элементов Cd, Pb, S выходит на “плато” примерно на глубине 26 – 32 нм от поверхности (спустя 13 – 16 минут

травления). В качестве примера приведены концентрационные профили распределения атомов кадмия по глубине в пленках CdS-PbS в зависимости от концентрации CdCl<sub>2</sub> (рис. 8б). Плёнки, синтезированные из реакционной смеси, содержащей до 0.04 моль/л хлорида кадмия, на глубине 6 – 8 нм от поверхности состоят практически из кадмия и серы, однако при дальнейшем травлении содержание кадмия резко уменьшается, и пленки становятся более однородными по глубине.

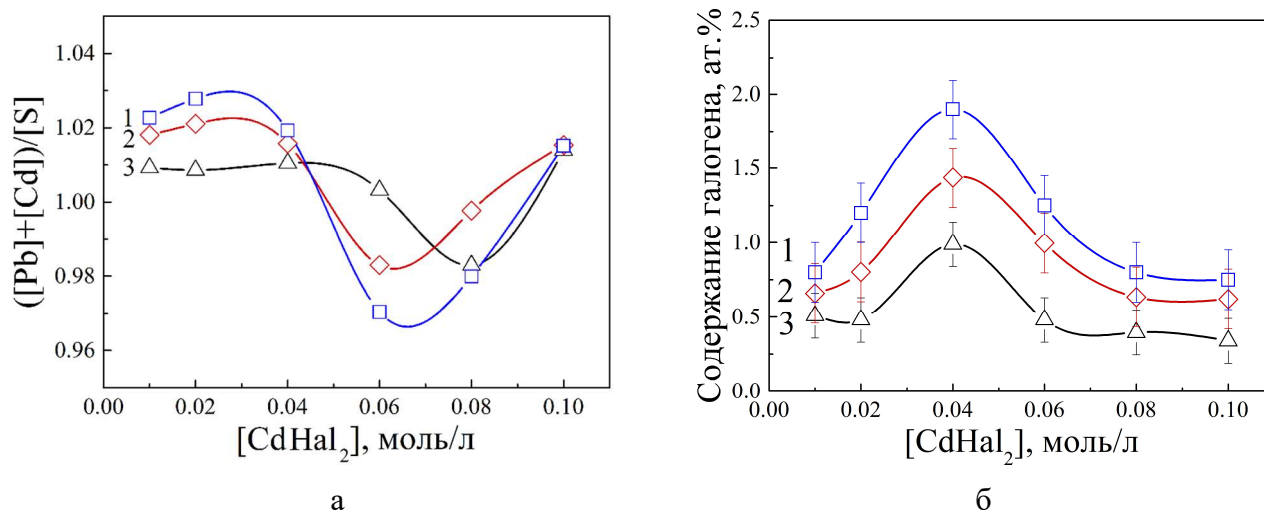


Рисунок 7 – Соотношение в атомных процентах между суммой металлов ([Pb]+[Cd]) и серой [S] (а), а также содержание йода (1), брома (2) и хлора (3) (б) в пленках системы CdS-PbS в зависимости от концентрации галогенида кадмия в реакционных смесях

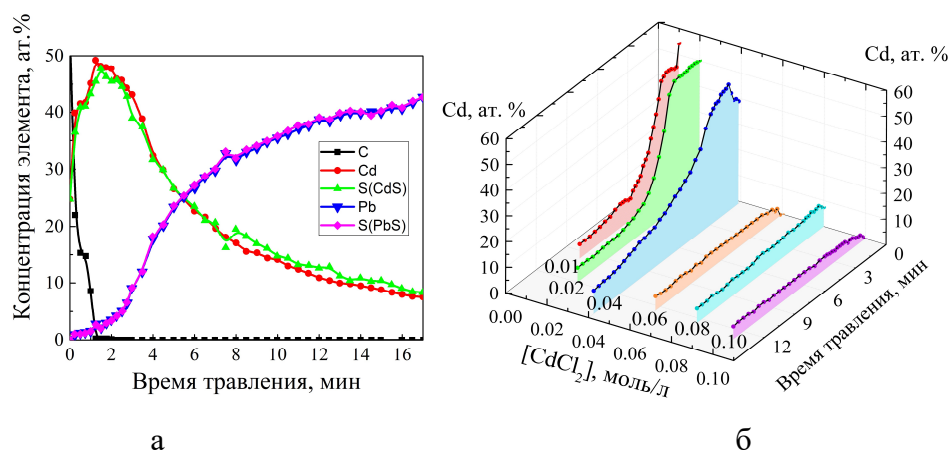


Рисунок 8 – Типичные профили распределения элементов в пленке, осаждение которой проведено из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л CdCl<sub>2</sub> (а), а также распределение атомов кадмия по глубине пленок CdS-PbS, полученных при варьировании концентрации хлорида кадмия (б). Скорость травления ~ 2 нм/мин

На рентгенограммах всех синтезированных пленок CdS-PbS, осажденных при варьировании концентрации солей кадмия CdHal<sub>2</sub> (Hal – Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) от 0.01 до 0.10 моль/л в реакторе, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для

гранцентрированной кубической решетки  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) (рис. 9а). Систематическое смещение рефлексов в область дальних углов  $2\theta$  на рентгенограммах плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , синтезированных с использованием  $CdCl_2$ , является доказательством образования твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . То есть происходит уменьшение параметра решётки от 0.5931(1) до 0.5902(0) нм из-за частичного замещения ионов свинца (0.120 нм) в кристаллической решетке  $PbS$  на меньшие по размеру ионы кадмия (0.097 нм). Только на рентгенограмме пленки, осаждённой из реакционной смеси, содержащей 0.10 моль/л хлорида кадмия, обнаружены рефлексы двух кристаллических фаз:  $B1$  (ТРЗ  $Cd_xPb_{1-x}S$ ) и  $B4$  гексагонального  $Cd_yS$  (рис.9а).

Состав твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  был оценен по правилу Вегарда. Для расчёта содержания  $Cd$  в ТРЗ использованы экспериментальное значение  $a_{PbS} = 0.59348$  нм и литературное значение  $a_{CdS} = 0.546$  нм для псевдокубической структуры  $B1$ . Проведенный расчет позволил установить диапазон содержания кадмия  $x$  в составе твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  в зависимости от использованной соли кадмия в реакционной смеси:  $0.007 \leq x \leq 0.068$  ( $CdCl_2$ ),  $0.010 \leq x \leq 0.050$  ( $CdBr_2$ ),  $0.005 \leq x \leq 0.035$  ( $CdI_2$ ). Это примерно в тысячу раз превышает растворимость  $CdS$  в  $PbS$  согласно фазовой диаграмме, что говорит о высокой степени пересыщения по кадмию синтезированных твердых растворов замещения.

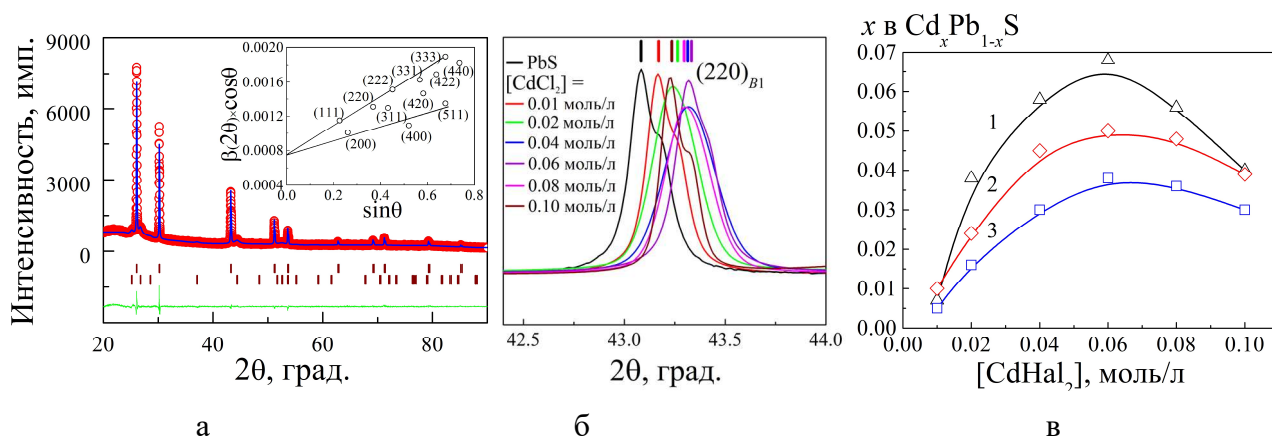


Рисунок 9 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (оггибающие линии)

рентгенограммы пленки  $Cd_{0.040}Pb_{0.960}S/Cd_yS$  (а) ( $[CdCl_2] = 0.10$  моль/л). Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и фазы  $CdS$   $B4$  (пр. гр.  $P63mc$ ) (нижние). На вставках – зависимости  $\beta(2\theta) \times \cos\theta$  от  $\sin\theta$ . В качестве примера приведено смещение рефлексов грани  $(220)_{B1}$  в область бóльших углов  $2\theta$  на рентгенограммах пленок, синтезированных в присутствии хлорида кадмия (б). Зависимость содержания кадмия  $x$  в твердом растворе  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации  $CdHal_2$ , где  $Hal$ :  $Cl^-$  (1),  $Br^-$  (2),  $I^-$  (3) (в)

Максимальная доля кадмия  $x$  в структуре твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  уменьшается при использовании солей в ряду  $CdCl_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdI_2$  от 0.068 до 0.038 мол.% (рис. 9в). Влияние анионной компоненты соли кадмия в реакционной смеси на состав пленок твердых растворов



объясняется тем, что в лиотропном ряду ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ ) происходит уменьшение степени нуклеофильности и энергии их гидратации при координации их с тиомочевинной, снижая ее реакционную способность при нуклеофильной атаке карбонильного атома углерода (рис. 10). Более того, увеличение радиуса гидратированных галогенид-ионов ( $r_{\text{hyd}}(\text{Cl}^-) = 0.225$  нм,  $r_{\text{hyd}}(\text{Br}^-) = 0.231$  нм и  $r_{\text{hyd}}(\text{I}^-) = 0.246$  нм) создает препятствие проникновению ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в пленку и обогащению твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  по замещающему металлу. Таким образом, соли  $\text{CdHal}_2$  дополняют установленную ранее закономерность [4] обеднения ТРЗ  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  по кадмию в ряду снижения нуклеофильности анионов  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{I}^-$ .

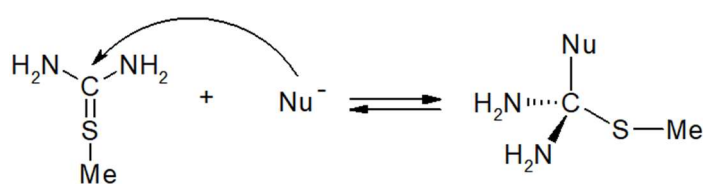


Рисунок 10 – Механизм образования фазы  $\text{MeS}$  с позиции формирования промежуточного реакционного комплекса « $\text{Me-N}_2\text{H}_4\text{CS-Nu}$ »

В работе проведена количественная оценка структурных характеристик синтезированных пленок методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью компьютерной программы FullProf в зависимости от анионной компоненты соли кадмия, в частности, параметра кристаллической решетки, текстурированности, микронапряжений в пленке и области когерентного рассеяния. При осаждении из ванн, содержащих  $\text{CdHal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ), в пленках твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  сохраняется преимущественная ориентация зерен плоскостью  $(200)_{\text{B1}}$  по отношению к подложке. Максимальные значения микронапряжений  $\langle \Delta d/d \rangle$ , равные  $56.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $42.0 \cdot 10^{-4}$  и  $29.8 \cdot 10^{-4}$ , соответствуют наибольшему содержанию кадмия в составе твердых растворов  $\text{Cd}_{0.038}\text{Pb}_{0.962}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.050}\text{Pb}_{0.950}\text{S}$  и  $\text{Cd}_{0.068}\text{Pb}_{0.952}\text{S}$ , синтезированных из реакционных смесей, содержащих 0.06 моль/л  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  или  $\text{CdCl}_2$ . Такие условия в процессе фазообразования можно назвать предкритическими, что подтверждается дальнейшим снижением доли кадмия  $x$  в составе ТРЗ (рис. 9 в) и уменьшением микронапряжений в кристаллической решетке исследуемых слоёв.

Анализ результатов элементного состава и рентгеновской дифракции позволил установить присутствие еще и аморфной фазы  $\text{CdS}$  в составе пленок до 32 мол.% ( $\text{Cl}^-$ ), 24 мол.% ( $\text{Br}^-$ ) и 30 мол.% ( $\text{I}^-$ ). Показано, что при  $[\text{CdHal}_2] > 0.04$  моль/л содержание аморфной фазы  $\text{CdS}$  в составе пленок резко снижается до 1 мол.% ( $\text{Cl}^-$ ), 10 мол.% ( $\text{Br}^-$ ), 0 мол.% ( $\text{I}^-$ ) в связи с формированием в системе условий, при которых фазе сульфида кадмия термодинамически более выгодно образовывать свою фазу в виде осадка.

В четвертой главе приведены результаты исследования оптических и сенсорных свойств синтезированных пленок. Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  использовали спектры диффузного отражения. Зависимости рассчитанных значений функции

Кубелки-Мунка, построенные в координатах  $[F(R)hv]^2 - E$  (для прямых разрешенных межзонных переходов), позволили определить величину энергии запрещенной зоны путем экстраполяции линейного участка на ось энергии, как показано на примере спектров плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных с использованием хлорида кадмия (рис. 11а,б). Анализ спектров выявил сдвиг спада в более высокоэнергетическую область по мере увеличения содержания кадмия в пересыщенных твердых растворах  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Ширина запрещенной зоны ТРЗ  $Cd_{0.007}Pb_{0.993}S$ ,  $Cd_{0.038}Pb_{0.962}S$ ,  $Cd_{0.058}Pb_{0.942}S$ ,  $Cd_{0.068}Pb_{0.932}S$ ,  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  и  $Cd_{0.040}Pb_{0.960}S$ , синтезированных из реакционных ванн с содержанием 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 и 0.10 моль/л  $CdCl_2$ , составила 0.48, 0.51, 0.57, 0.58, 0.56 и 0.54 эВ, соответственно.

На спектре пленки, полученной при 0.10 моль/л  $CdCl_2$  в реакционной ванне, в диапазоне длин волн 500 – 550 нм зарегистрировано снижение отражения, обусловленное присутствием дополнительной кристаллической фазы. Таким образом, пленка содержит две кристаллические фазы: ТРЗ  $Cd_{0.040}Pb_{0.960}S$  типа *B1* (рис. 11б) и гексагональный  $Cd_yS$  типа *B4* (пр. гр. *P63mc*) (рис. 11в), ширина запрещенной зоны которых, соответственно, равна 0.54 и 2.3 эВ.

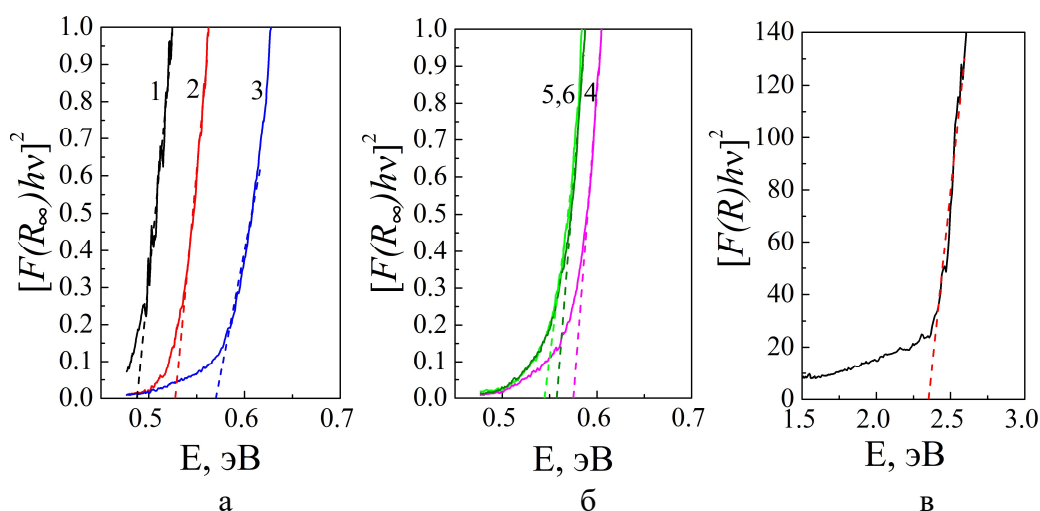


Рисунок 11 – Спектры диффузного отражения в координатах  $(F(R_\infty)hv)^2 = f(E)$  плёнок, полученных из реакционных смесей, содержащих (а) 0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3), (б) 0.06 (4), 0.08 (5) и 0.10 (6) моль/л  $CdCl_2$ . Графическое определение ширины запрещенной зоны гексагонального  $Cd_yS$  (в), входящего в состав плёнки помимо ТРЗ  $Cd_{0.040}Pb_{0.960}S$ , путем экстраполяции аппроксимирующей прямой при  $[F(R_\infty)hv]^2 = 0$

Зависимость экспериментальной ширины запрещенной зоны  $E_g$  от содержания и природы соли кадмия в реакционных ваннах химического осаждения плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S$  (рис. 12) аналогична закономерностям изменения доли кадмия  $x$  в ТРЗ  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации  $CdHal_2$ , где  $Hal = Cl^-, Br^-, I^-$  (рис. 7в). Максимальные значения  $E_g$ , равные 0.58, 0.56 и 0.54 эВ, соответствуют пленкам ТРЗ  $Cd_{0.068}Pb_{0.932}S$ ,  $Cd_{0.050}Pb_{0.950}S$  и  $Cd_{0.038}Pb_{0.962}S$ , осажденным при 0.06 моль/л  $CdHal_2$  ( $Hal = Cl^-, Br^-, I^-$ ) в реакторе. Причем уменьшение как доли кадмия  $x$  в твердых растворах, так и ширины запрещенной зоны обсуждаемых соединений в системе

CdS-PbS наблюдается в ряду солей  $\text{CdCl}_2 \rightarrow \text{CdBr}_2 \rightarrow \text{CdI}_2$ , соответствующему снижению нуклеофильности анионов. Небольшие значения  $E_g$  коррелируют с сравнительно низким содержанием кадмия  $x$  в составе пересыщенных твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ .

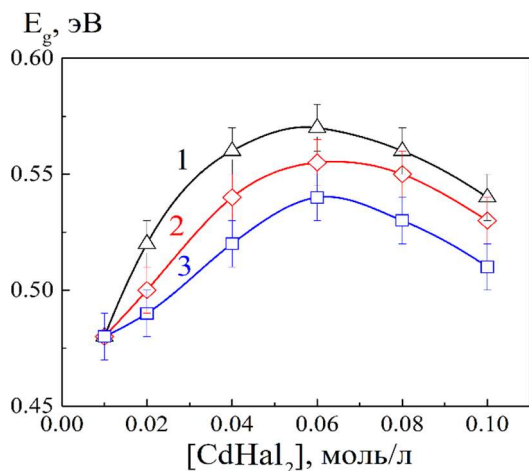


Рисунок 12 – Зависимость оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  от концентрации  $\text{CdCl}_2$  (1),  $\text{CdBr}_2$  (2) и  $\text{CdI}_2$  (3) в реакционных ваннах

На основе синтезированных пленок изготовлены элементы с чувствительной площадкой размером  $5 \times 5$  мм, в качестве контактов использовали электрохимически осажденный никель. Вольтамперные характеристики пленок твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  являются симметричными и линейными. Максимальным отношением плотности фототока к темновому току обладают фоточувствительные элементы (рис. 13а), изготовленные на основе пленок твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , полученных из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л  $\text{CdHal}_2$ , причём в ряду  $\text{CdCl}_2 \rightarrow \text{CdI}_2 \rightarrow \text{CdBr}_2$  обсуждаемая характеристика растет.

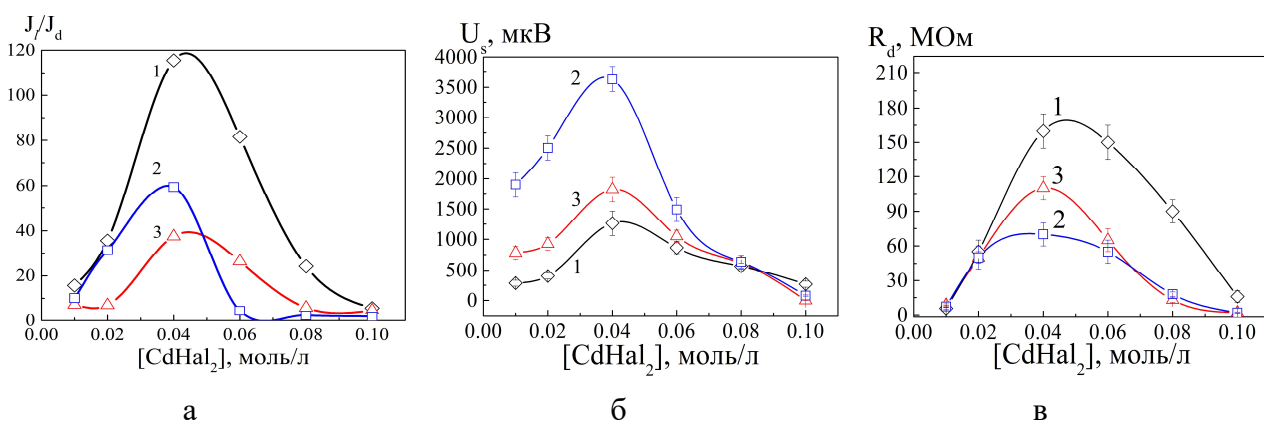


Рисунок 13 – Зависимости отношения плотности фототока к темновому току пленок (а), вольтовой чувствительности  $U_s$  (б) и темнового сопротивления  $R_d$  (в) твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  от концентрации  $\text{CdBr}_2$  (1),  $\text{CdI}_2$  (2),  $\text{CdCl}_2$  (3) в реакционной смеси

Зависимости вольтовой чувствительности и темнового сопротивления пленок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  от концентрации солей кадмия в реакционной ванне, имеют экстремальный характер (рис. 13б,в). Отметим, что обсуждаемые пленки обладают достаточно высокой чувствительностью к ИК-излучению, причем операция сенсibilизации или отжиг этих плёнок не проводились. На зависимости  $U_s = f([\text{CdHal}_2])$  наблюдается максимум фотоответа,

соответствующий пленкам  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученным из ванн с содержанием 0.04 моль/л  $CdHal_2$ . Наибольшие значения вольтовой чувствительности в исследуемых экспериментах, составившие 1820 ( $CdCl_2$ ), 1260 ( $CdBr_2$ ) и 3630 ( $CdI_2$ ) мкВ, отвечают двухфазным пленкам: 68%  $Cd_{0.058}Pb_{0.942}S$  + 32%  $CdS$ ; 76%  $Cd_{0.042}Pb_{0.958}S$  + 24%  $CdS$ ; 70%  $Cd_{0.030}Pb_{0.970}S$  + 30%  $CdS$ . Аморфная фаза  $CdS$  в механизме фотопроводимости в пленках, выполняющая роль барьера, способствует увеличению времени жизни носителей заряда согласно теории Неустроева-Осипова [5]. Наиболее фоточувствительными являются пленки, содержащие 1.9 ат.% йода, что подтверждает фотосенсибилизирующее действие ионов  $I^-$  на фотоэлектрические свойства халькогенидов металлов [6,7].

Тонкие пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , обладая полупроводниковыми свойствами, могут быть использованы в экологическом мониторинге токсичных газов в воздухе. Ранее адсорбционное взаимодействие газообразного аммиака с тонкопленочными твердыми растворами  $Cd_xPb_{1-x}S$  не изучались, поэтому в настоящей работе проведены исследования их сенсорных свойств и по отношению к  $NH_3$ . Количественной характеристикой адсорбционной чувствительности пленки к газообразному аммиаку  $S$  служило изменение омического сопротивления сенсорного элемента до  $R_{air}$  и после контакта  $R_g$  с газом, отнесенное к исходному сопротивлению  $R_{air}$ , выраженное в процентах:

$$S = \frac{(R_g - R_{air})}{R_{air}} \cdot 100\%. \quad (8)$$

Для исследования использовали газоздушную смесь, содержащую 6.22 – 311.13 мг/м<sup>3</sup> (10 – 500 vppm)  $NH_3$ . Наиболее чувствительными оказались сенсорные элементы на основе двухфазной пленки 96%  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  + 4%  $CdS$ , полученной из реакционной смеси, содержащей 0.08 моль/л  $CdCl_2$ , кинетические зависимости чувствительности которой, показаны на рис. 14.

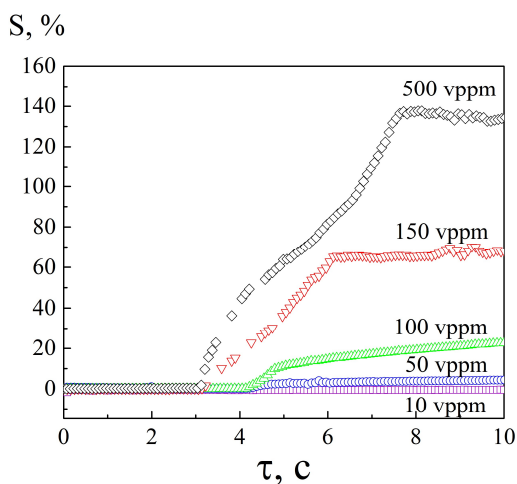


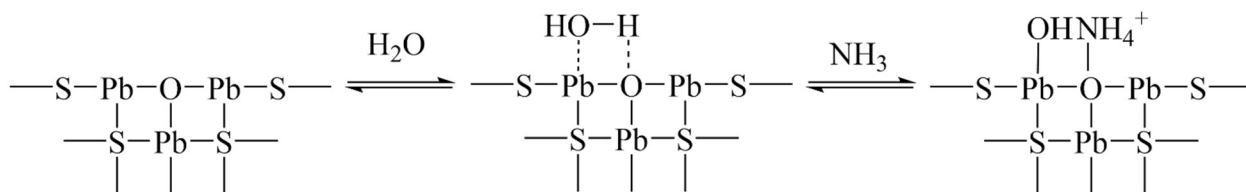
Рисунок 14 – Кинетические зависимости отклика сенсорных элементов размером 5×7 мм на основе двухфазной пленки 96%  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  + 4%  $CdS$  при концентрации аммиака в воздушной смеси 6.22-311.13 мг/м<sup>3</sup> (10 - 500 vppm)

Максимальное относительное уменьшение электросопротивления достигало 140 % и происходило в течение первых 5 – 8 с контакта пленки с газовой средой. Это свидетельствует о большой скорости поверхностных процессов, что весьма важно для работы активных

элементов газоанализаторов. Скорость релаксационного процесса, заключающегося в возврате электросопротивления пленок к исходному значению, достаточно высока 20 – 40 мин.

Чувствительность обсуждаемой пленки к аммиаку в воздушной среде связана с максимальным присутствием на ее поверхности Бренстедовских кислотных центров, концентрация которых определена индикаторным методом Гаммета. Более того, с помощью ИК спектроскопии на поверхности пленки 96%  $\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S}$  + CdS 4% после контакта с аммиаком (500  $\text{vppm}$ ) идентифицирована полоса около  $3500\text{ см}^{-1}$ , характерная для адсорбированных на поверхности оксидных фаз воды, в результате чего на поверхности полупроводника образовались кислотные центры Бренстеда типа  $\text{MO}-\text{H}$ . Наряду с эти на спектре удалось зафиксировать полосу при  $\nu = 526\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям связи  $\text{Pb}-\text{O}$ , что подтверждает наличие слабокислотных центров на поверхности исследуемой двухфазной пленки.

Таким образом, можно предположить следующий механизм адсорбции газообразного аммиака на поверхности бренстедовских кислотных центрах исследуемой пленки



### Заключение

Полученные в настоящей работе результаты исследований химического осаждения плёнок пересыщенных твердых растворов замещения  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  дополняют научно-технологические подходы в области синтеза халькогенидных материалов, позволяющие в рамках разнообразного набора параметров (концентраций и природы компонентов, температуры и длительности процесса) получать тонкие плёнки в системе CdS-PbS с заданными структурно-морфологическими, полупроводниковыми и фотоэлектрическими свойствами. Таким образом, были установлены следующие физико-химические закономерности формирования тонкоплёночных твёрдых растворов в системе CdS-PbS при использовании галогенидов кадмия в качестве прекурсоров:

– нелинейная эволюция морфологических характеристик, фазового и элементного состава, оптических и фотоэлектрических свойств пленок в системе CdS-PbS от концентрации и природы соли кадмия  $\text{CdHal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) в реакционной смеси;

– экстремальная зависимость содержания сульфида кадмия в составе твёрдого раствора, ширины запрещенной зоны, вольтовой и токовой чувствительности плёнок

пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных с использованием солей кадмия с различной анионной компонентой соли кадмия.

Выявленные закономерности базируются на проведенных комплексных исследованиях, позволивших получить следующие выводы:

- установлен ряд кинетических особенностей зарождения и роста твердой фазы PbS в присутствии различных лигандов, выявлено влияние пространственной структуры лиганда на процесс формирования твердой фазы сульфида свинца;

- полнопрофильным анализом рентгенограмм установлено образование пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  кубической структуры типа  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), в которых содержание кадмия  $x$  уменьшается в ряду  $CdCl_2 \rightarrow CdBr_2 \rightarrow CdI_2$  от 0.068 до 0.038 с одновременным повышением, а затем снижением доли аморфной фазы CdS. При использовании 0.1 моль/л  $CdCl_2$  пленка дополнительно содержит гексагональный  $Cd_yS$  типа  $B4$  (пр. гр.  $R\bar{6}3m$ ). Проведена оценка ориентации и текстурированности зерен, внутренних микродеформаций и области когерентного рассеяния в синтезированных пленках;

- впервые выявлен размерный эффект, связанный с содержанием кадмия в составе пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  (кубическая структура  $B1$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), синтезированных в аммиачно-цитратном ( $0 \leq x \leq 0.12$ ), этилендиаминовом ( $0 \leq x \leq 0.09$ ) и этилендиамин-цитратном ( $0 \leq x \leq 0.19$ ) реакционных составах;

- химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной смеси при использовании солей кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal - Cl^-, Br^-, I^-$ ) в пределах 0.01 – 0.10 моль/л на подложках из кварцевого стекла получены пленки в системе CdS-PbS толщиной 520 – 980 нм;

- по результатам исследования топологии слоёв и расчета фрактальных размерностей пленок в системе CdS-PbS обнаружен механизм их формирования по модели кластер-кластерной агрегации – ССА;

- выявлена экстремальная зависимость полупроводниковых и функциональных свойств двухфазных плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$  от концентрации солей кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal - Cl^-, Br^-, I^-$ ) и сделан вывод о роли индивидуальной фазы CdS в осуществлении механизма фотопроводимости в полупроводниковых слоях в системе CdS-PbS;

- оценена возможность практического применения синтезированных пленок в зависимости от выбора галогенида кадмия  $CdHal_2$  ( $Hal - Cl^-, Br^-, I^-$ ) в качестве фотодетекторов и фотоприемных устройств для ближнего ИК-диапазона спектра, в преобразователях солнечного излучения, а также химических сенсорах на аммиак в воздушной среде.

#### **Перспективы, рекомендации дальнейшей разработки темы:**

Дальнейшее развитие диссертационной работы может быть связано с химическим осаждением и исследованием структурных и функциональных свойств тонкопленочных твердых растворов замещения  $M_xPb_{1-x}S$  и  $M_xPb_{1-x}Se$ , где  $M$  – переходные либо

редкоземельные элементы, открывающие перспективы расширения областей их практического применения.

Для решения этих задач можно использовать апробированный в настоящей в работе подход, включающий:

- определение концентрационных областей образования на основе анализа ионных равновесий в выбранных реакционных смесях;
- полнопрофильный анализ рентгенограмм с компьютерным моделированием и привлечением “модифицированного” уравнения Уильямсона–Холла;
- применение комплекса современных методов исследования (РЭМ, ПЭМ и АСМ, Оже, КР и ИК спектроскопия, ЭПР и ЯМР);
- исследование магнитных, термоэлектрических, фотолюминесцентных и газочувствительных свойств.

### Цитируемая литература

1. Китаев, Г.А. Синтез тиомочевины из сероводорода и цианамиды / Г.А. Китаев, И.Т. Романов // Известия ВУЗов Химия и химическая технология. – 1976. – Т.19. – № 6. – С. 941 – 943.
2. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 210 с.
3. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М. Смирнов. - М.: Наука. 1991. -136 с.
4. Ваганова, И.В. Пленки пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ : состав, структура, свойства : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Ваганова Ирина Владимировна. – Екатеринбург, 2022. – 175 с.
5. Неустроев, Л.Н. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. Модель, проводимость и эффект Холла / Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов // Физика и техника полупроводников. – 1986. – Т. 20. – № 1. – Р. 59 – 65.
6. Maskaeva, L. N. Composition, structure and functional properties of nanostructured PbSe films deposited using different antioxidants / L. N. Maskaeva, V. M. Yurk, V.F. Markov, M.V. Kuznetsov, V.I. Voronin, G.V. Zyrianov // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – Vol. 108. – P. 104867.
7. Promoted mid-infrared photodetection of PbSe film by iodine sensitization based on chemical bath deposition / S. Peng, H. Li, C. Zhang, J. Han, X. Zhang, H. Zhou, X. Liu, J. Wang // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – Iss. 1391. – P. 1 – 13.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 30. Влияние лигандного фона реакционной смеси на формирование тонких пленок CdS - PbS гидрохимическим осаждением / Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина (Селянина), М.А. Пономарева, А.А. Рожина, П.О. Михневич, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 46. – № 5. – С. 80-88. (Influence of reaction mixture ligand background at the formation of CdS – PbS thin films by chemical bath deposition / N.A. Frostyanaya, L.N. Maskaeva, A.D. Kutuyavina (Selyanina), M.A. Ponomareva, A.A. Rozhina, P.S. Mihnevich, V.F. Markov // Butlerov Communications. – 2016. – Vol. 46. – № 5. – P. 80-89); 0.68 п.л./0.15 п.л.

2. Влияние размера частиц, формирующих поликристаллические пленки  $Cd_xPb_{1-x}S$  на их состав / Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина (Селянина), В.Ф. Марков, Р.Е. Яговитин, И.В. Ваганова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – № 6. – С. 86-94 (Maskaeva L.N., Kutuyavina (Selyanina) A.D., Markov V.F., Yagovitin R.E., Vaganova I.V. Influence of the particle size forming polycrystal  $Cd_xPb_{1-x}S$  films on the composition // Butlerov Communications. – 2017. – Vol. 50. – No. 6. – P. 86-94); 0.56 п.л./0.17 п.л.

3. Особенности формирования тонких пленок пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  химическим осаждением / Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина (Селянина), В.Ф. Марков, И.В. Ваганова, В.И. Воронин // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – № 2. – С. 319-328. (Features of the formation of thin films of supersaturated  $Cd_xPb_{1-x}S$  solid solutions by chemical bath deposition / Maskaeva L.N., Kutuyavina (Selyanina) A.D., Markov V.F., Vaganova I.V., Voronin V.I. // Russian Journal of General Chemistry. – 2018. – Vol. 88. – No. 2. – P. 295-304) (Scopus, Web of Science); 0.63 п.л./0.15 п.л.

4. Microstructure and optic properties of supersaturated substitutional  $Cd_xPb_{1-x}S$  solid solution films / I.V. Vaganova, L.N. Maskaeva, V. F. Markov, A.D. Kutuyavina (Selyanina), E.V. Mostovschikova, V.I. Voronin, M.V. Markova // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2063. – No. 040063. (Scopus, Web of Science) 0.38 п.л./0.05 п.л.

5. Annealing effect on temperature stability and mechanical stress at the “ $Cd_xPb_{1-x}S$  film - substrate” interface / L.N. Maskaeva, A.D. Kutuyavina (Selyanina), A.V. Pozdin, B.N. Miroshnikov, I.N. Miroshnikova, V.F. Markov // Chimica Techno Acta. – 2020. – V. 7. – Iss. 4. – P. 250-258. (Scopus); 0.35 п.л./0.05 п.л.

6. Optical properties of lead sulfide films doped with cadmium and iodine ions / A.D. Kutuyavina (Selyanina), L.N. Maskaeva, V.F. Markov, E.V. Mostovschikova, V.I. Voronin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – No. 18218, (Scopus, Web of Science); 0.35 п.л./0.12 п.л.

7. Morphological and structural features of the  $Cd_xPb_{1-x}S$  films obtained by CBD from ethylenediamine-citrate bath / A.D. Kutuyavina (Selyanina), L.N. Maskaeva, V.I. Voronin, I.A. Anokhina, V.F. Markov // Chimica Techno Acta. – 2021. – V. 8. – Iss. 2. – No. 20218210, (Scopus); 0.97 п.л./0.3 п.л.

8. Влияние структурно-морфологических характеристик на сенсорные свойства пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  / Л.Н. Маскаева, И.В. Ваганова, В.Ф. Марков, А.Е. Бездетнова, А.Д. Селянина, В.И. Воронин, И.О. Селянин // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55. – № 12. – С. 1186-1194. (Structure and morphology effects on sensing properties  $Cd_xPb_{1-x}S$  films / L.N. Maskaeva, I.V. Vaganova, V.F. Markov, A.E. Bezdetnova, A.D. Selyanina, V.I. Voronin, I.O. Selyanin // Semiconductors. – 2022. – Vol. 56. – No. 14. – P. 2149-2156); 0.96 п.л./0.15 п.л.

9. Chemical bath deposited  $Cd_xPb_{1-x}S$  solid solution films: composition, structure and optical properties / L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, I.V. Vaganova, V.F. Markov, V.I. Voronin, A.D. Kutuyavina (Селянина), I.N. Miroshnikova, E.G. Vovkotrub // Thin Solid Films. – 2021. – V. 718. – No. 138468 (Scopus, Web of Science); 0.56 п.л./0.08 п.л.

10. Структура и свойства двухфазных слоев  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ , полученных химическим осаждением из этилендиамин-цитратной системы / А.Д. Селянина, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин, И.О. Селянин, И.А. Анохина, В.Ф. Марков // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56. – № 4. – С. 408-419. (Structure and properties of two-phase  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$  films obtained by chemical deposition from the ethylenediamine-citrate system / Selyanina A.D., Maskaeva L.N., Voronin V.I., Selyanin I.O., Anokhina I.A., Markov V.F. // Semiconductors. – 2022. – Vol. 56. – No. 4. – P. 279-289); 1.17 п.л./0.3 п.л.

11. Photovoltaic properties and phase composition of  $CdPbS$  films / Selyanina, A. D., Maskaeva, L. N., Voronin, V. I., Selyanin, I. O. // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – No. 030031. (Scopus, Web of Science) 0.55 п.л./0.15 п.л.

#### **Другие публикации:**

2 статьи и 10 тезисов докладов конференций.