Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Химико-технологический институт Кафедра физической и коллоидной химии На правах рукописи

Ваганова Ирина Владимировна

## ПЛЕНКИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S: СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

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

Екатеринбург – 2022

### оглавление

Стр.
ВВЕДЕНИЕ4
Глава 1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ10
1.1 Исходные химические реактивы и материалы10
1.2 Подготовка поверхности подложек и химическое осаждение пленок PbS и твердых растворов
Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S10
1.3 Определение толщины тонких пленок12
1.4 Электронная микроскопия12
1.5 Атомно-силовая микроскопия13
1.6 Оже-спектроскопия14
1.7 Рентгеноструктурные исследования пленок14
1.8 Рамановская спектроскопия
1.9 Оптические исследования
1.10 Измерение фотоэлектрических характеристик17
1.11 Измерение вольт – амперных характеристик17
1.12 Измерение газочувствительных свойств18
Выводы по главе
Глава 2 МОРФОЛОГИЯ, СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ
ПЛЕНОК CdPbS И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ19
2.1 Влияние аниона соли кадмия и материала подложки на толщину трехкомпонентных пленок
CdPbS
2.2 Влияние аниона соли кадмия на морфологию
2.3 Атомно-силовая микроскопия
2.4 Элементный анализ пленок CdPbS44
2.5 Оже-спектроскопия
Выводы по главе
Глава З КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КР СПЕКТРОСКОПИЯ
3.1 Влияние природы подложки на структурные особенности формирования пленок твердых
растворов замещения Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S из реакционной ванны, содержащей ацетат кадмия
3.1.1 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S на ситалловые
подложки
3.1.2 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S на кварцевые
подложки из реакционной ванны, содержащей ацетат кадмия

3.2 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S на ква	арцевые
подложки из реакционной ванны, содержащей нитрат кадмия	
3.3 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S на кв	арцевые
подложки из реакционной ванны, содержащей сульфат кадмия	84
3.4 Рамановская спектроскопия	91
3.5 Природа влияния анионной составляющей солей кадмия на состав тонкопленочнь	ых слоев
CdPbS	93
Выводы по главе	100
Глава 4 КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХИМИЧІ	ЕСКОМ
ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ CdS-PbS	102
4.1 Структурные исследования	107
4.2 Морфологические и топологические особенности	113
4.3 Энергодисперсионный элементный анализ	119
4.4 Оже-спектроскопия	123
4.5 Рамановская спектроскопия	128
Выводы по главе	129
Глава 5 ЭЛЕКТРОФИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВ	ЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S	131
5.1 Оптические свойства пленок в системе PbS-CdS	132
5.1.1 Оптические свойства пленок твердых растворов Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S	132
5.1.2 Оптические исследования трехфазных пленок Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S/Cd <sub>y</sub> S+CdS (аморфный)	136
5.2 Фотоэлектрические свойства пленок твердых растворов Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S	144
5.2.1 Относительная спектральная чувствительность	144
5.2.2 Зависимость электропроводности пленок от концентрации соли кадмия	146
5.2.3 Вольт-ваттная, вольтовая чувствительность и темновое сопротивление	147
5.2.4 Вольт – амперные характеристики	150
5.2.5 Газочувствительные свойства	152
Выводы по главе	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	160

#### введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Современное состояние стремительно развивающихся опто- и наноэлектроники, сенсорики и гелиоэнергетики вызывает большой интерес к твердым растворам халькогенидов металлов, в частности, к соединениям в системе CdS-PbS. Так, сульфид кадмия CdS (Eg = 2.42 эВ) [1] - наиболее востребованный полупроводник с оптическими характеристиками, которые обеспечивают возможность его эффективного использования в видимой области (500-700 нм), а PbS ( $E_g = 0.41$  эB) [2] – один из лучших фоточуствительных материалов в ближней инфракрасной области спектра (до 3100 нм). Уникальное сочетание электрофизических и фотоэлектрических характеристик этих соединений, а также возможность их варьирования позволяет рассматривать твердые растворы замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, как материалы, обладающие большими потенциальными возможностями для создания инфракрасных (ИК) детекторов c варьируемыми спектральными И сенсорными характеристиками [3, 4], приборов температурного и экологического контроля [5, 6], полупроводниковых гетероструктур [7-9], солнечных батарей с высоким КПД преобразования [9-10]. Более того, наличие у тонкопленочных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S аномально высокой стойкости фоточувствительности и радиационной обеспечивает ИМ потенциальные преимущества при использовании в приложениях специального назначения.

Из-за ограниченной растворимости CdS в сульфиде свинца при 773 K, составляющей ~4.5 мол.%, а PbS в сульфиде кадмия – менее 0.1 мол.% даже при 1203 K [11] при совместном осаждении этих сульфидов могут, в частности, образоваться гетерофазные композиции, состоящие, например, из широкозонной матрицы и узкозонных низкоомных включений [12, 13]. Перспективность использования твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  обусловлена не только уникальными функциональными свойствами, которые можно легко регулировать, изменяя их состав, но и относительной простотой синтеза. Наиболее эффективным приемом, позволяющим получать твердые растворы  $Cd_xPb_{1-x}S$  как в порошкообразном, так и тонкопленочном состоянии на подложках любой природы и конфигурации, не требующим применения сложного технологического оборудования, является метод химического осаждения из водных растворов [14, 15].

Анализ научной литературы показывает противоречивость и фрагментарный характер имеющихся результатов о составе и свойствах тонкопленочных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , а также не всегда их верную интерпретацию. Это связано со сложностью и многофакторностью процесса химического осаждения обсуждаемых пленок, что не позволяет выстроить цепочку

"синтез - состав – структура – свойство", являющуюся одной из фундаментальных задач полупроводникового материаловедения.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006, а также поддержкой грантами РФФИ № 18-29-11051 мк "Фотодетекторы на основе керамической супраструктуры Pb-Cd-S–O, чувствительные в диапазоне 0.2-3.8 мкм" (2018-2021 гг.) и № 20-48-660041 р\_а "Разработка технологических основ изготовления вариабельных 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 получение пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S химическим осаждением из водных растворов, комплексное исследование их кристаллической структуры, элементного и фазового состава, морфологии, электрофизических и сенсорных свойств с выявлением корреляций "условия получения - состав – структура – свойства".

Поставленная цель достигалась решением следующих взаимосвязанных задач:

- синтезировать химическим осаждением пленки сульфидов свинца, кадмия и твердых растворов замещения на их основе на подложках из ситалла и кварцевого стекла;

- исследовать влияние содержания в реакционной смеси солей кадмия различной природы на эволюцию морфологии и гранулометрический состав пленок в системе CdS-PbS.

- определить элементный и фазовый состав, структурные особенности формирования пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S в зависимости от условий синтеза;

- предложить механизм формирования пленок твердых растворов при совместном химическом осаждении PbS и CdS;

- изучить оптические и полупроводниковые свойства твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S в зависимости от условий синтеза с оценкой ширины запрещенной зоны;

- исследовать фоточувствительные и другие сенсорные свойства синтезированных пленок CdS-PbS.

**Объект исследования.** Объектом исследования являются пленки пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученные химическим осаждением на подложки из ситалла и кварцевого стекла при использовании различных солей кадмия  $CdAn_n$  (An –  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $CH_3COO^{-}$ ).

**Предмет исследования:** результаты комплексного исследования морфологии и топологии, элементного и фазового состава, кристаллической структуры, оптических и сенсорных свойств пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S.

Научная новизна. Полученные в настоящей диссертационной работе результаты являются новыми и оригинальными, включая следующие научные достижения:

1. Установлено немонотонное изменение морфологических и структурных характеристик тонкопленочных слоев CdPbS с увеличением содержания соли кадмия в реакционной ванне.

2. Выявлена масштабная иерархия зерен в пленках CdPbS и проведена количественная оценка параметров микрорельефа поверхности и ее фрактальной размерности, что позволило сделать вывод о преимущественном формировании слоев по механизму агрегации кластерчастица (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

3. Впервые комплексными исследованиями доказано образование как однофазных пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  в структуре *B*1 (пр. гр. *Fm*3*m*), так и в результате самоорганизации системы формирование при определенных условиях двухтрехфазных композиций, содержащих кристаллические фазы твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ , аморфного и гексагонального  $Cd_{1-\delta}S$  типа *B*4 (пр. гр. *P*6<sub>3</sub>*mc*).

4. С использованием полнопрофильного анализа рентгенограмм и модифицированного уравнения Уильямсона-Холла впервые рассчитан комплекс структурных характеристик (постоянная кристаллической решетки, степень текстурированности, величина микродеформаций, плотность дислокаций) пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученных химическим осаждением при использовании ацетата, сульфата, нитрата кадмия.

5. Установлено последовательное уменьшение содержания кадмия в составе твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  при использовании его различных солей в ряду  $CdSO_4 \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd(CH_3COO)_2$ , связанное с различной нуклеофильностью их анионной компоненты.

6. Впервые выявлена нелинейная эволюция оптических и функциональных свойств пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S от концентрации и природы анионной компоненты соли кадмия в реакционной смеси.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные экспериментальные результаты разработанные теоретические фундаментальный И подходы носят материаловедческий характер И являются физико-химической основой получения высокофункциональных пленок в системе CdS-PbS, в том числе:

1. Разработаны условия целенаправленного химического осаждения на различных подложках пленок пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  ( $x \le 0.094$ ) различного состава при варьировании содержания в реакционной смеси солей кадмия.

2. Выявлены общие закономерности замещения свинца в кристаллической решетке PbS на кадмий при формировании твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  в зависимости от соотношения солей металлов в реакторе и природы анионной компоненты соли кадмия. Показано, что природа анионной компоненты соли кадмия в реакционной смеси при прочих равных условиях оказывает

определяющее влияние на структурные характеристики осаждаемых пленок, их элементный и фазовый состав, полупроводниковые и функциональные свойства.

3. На основе расчета фрактальной размерности, количественно оценивающей структуру поверхности пленки и степень заполнения пространства веществом, предложен механизм формирования слоев CdPbS путем агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

4. Установлено, что при определенной (критической) концентрации соли кадмия в реакционной смеси происходит формирование трехфазных композиций, содержащих кристаллические фазы Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S и аморфный CdS.

5. Разработаны условия химического осаждения фоточувствительных пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с высокими пороговыми характеристиками и вариабельным диапазоном спектральной чувствительности в области спектра 0.4-3.0 мкм.

6. Продемонстрирована перспективность твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S для создания тонкопленочных химических сенсоров с целью определения в воздухе диоксида азота.

Методология и методы научного исследования. Для достижения поставленных задач использовали комплекс современных теоретических и экспериментальных методов исследования. Синтез пленок выполняли по технологии химического осаждения из водных растворов, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ. Толщину пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа. Морфологию и шероховатость поверхности пленок исследовали методами электронной и атомно-силовой микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU и сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima. Элементный состав и распределение элементов по глубине устанавливали энергодисперсионным анализом И Оже-спектроскопией. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре RENISHAW-1000 с длиной волны излучения 532 нм. Кристаллическую структуру исследовали при помощи рентгеноструктурного анализа, для уточнения структурных характеристик использовали метод полнопрофильного анализа Ритвелда. Измерение спектров диффузного отражения для расчета оптической ширины запрещенной зоны, выполняли на UV-спектрофотометре в диапазоне длин волн 1000-2500 нм. Исследование диффузного отражения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR в диапазоне длин волн 200-2600 нм. Фотоэлектрические характеристики измеряли на установке К.54.410 при облучении фоточувствительных образцов ИК-излучением, источником которого являлось абсолютно черное тело (АЧТ), нагретое до температуры 573 К. Вольтамперные характеристики регистрировали в диапазоне приложенного напряжения от -10 до 10 как в темноте, так и при освещенности 100 мВт/см<sup>2</sup> от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR. Тип проводимости

осажденных пленок определяли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Условия и результаты гидрохимического осаждения пленок пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S различного состава при использовании солей кадмия в реакционной смеси с различной анионной компонентой.

2. Количественная оценка структурных характеристик и параметров микрорельефа синтезированных пленок в системе CdS-PbS, а также предложенный механизм их формирования путем агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

3. Результаты и условия формирования одно-, двух- и трехфазных тонкопленочных композиций в системе CdS-PbS при совместном химическом осаждении сульфидов свинца и кадмия.

4. Результаты химического осаждения фоточувствительных пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  с высокими пороговыми характеристиками в видимом и ближнем ИК-спектральном диапазоне.

Степень достоверности. Достоверность результатов работы определяется комплексным подходом к выбору методов исследования; всесторонним анализом полученных теоретических и экспериментальных результатов; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах.

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета (Воронеж, 2018), II Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов функциональных материалов» (Екатеринбург, 2018), Четвертом И междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), III Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2019), VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института (Екатеринбург, 2019), IV Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 2020), IX Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2021).

**Личный вклад автора.** В ходе работы над диссертационным исследованием был проанализирован большой объем литературных данных по теме исследования. Выбор условий

синтеза и химическое осаждение пленок в системе PbS-CdS, подготовка и проведение экспериментов по изучению морфологии и топографии поверхности пленок, обработка и интерпретация данных по рентгеноструктурному анализу, оптическим исследованиям выполнены самим автором или при его непосредственном участии.

Направление исследования, постановка целей и задач, обсуждение результатов проводились совместно с научным руководителем д.х.н., профессором Маскаевой Л.Н. Написание статей осуществлялось совместно с соавторами.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 12 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 8 статей размещены в базе данных Scopus и Web of Science; 8 тезисов докладов и статей в трудах региональных, Всероссийских и Международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и библиографического списка, включающего 201 наименование цитируемой литературы. Работа изложена на 175 страницах, содержит 79 рисунков и 15 таблиц.

#### Глава 1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

#### 1.1 Исходные химические реактивы и материалы

Для синтеза полупроводниковых пленок твердых растворов на основе сульфидов свинца и кадмия использовали следующие основные реактивы:

- свинец уксуснокислый, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 3H<sub>2</sub>O (осч);

- соли кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub> (осч, хч, чда);

- тиомочевина, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS (хч);

- 25% водный раствор аммиака, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (осч);

- дигидрат цитрат натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>;

- гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH;

- натрий лимоннокислый трехзамещенный, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>·5.5 H<sub>2</sub>O (осч);

- соляная кислота HCl (хч) ГОСТ 3118-77;

- азотная кислота HNO<sub>3</sub> (хч) ГОСТ 4461-77;

- серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (хч) ГОСТ 2184-2013;

– соль динатриеваяэтилендиамин-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты (трилон Б) (чда) ГОСТ 10652-73;

- сульфат цинка ZnSO<sub>4</sub> (чда) ГОСТ 4174-77;

- эриохром черный T (чда) ТУ 6-09-1760-72;

- бихромат калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (хч) ГОСТ 2652-78;

- плавиковая кислота HF (осч) ГОСТ 10484-78.

Приготовление реакционных смесей осуществляли с использованием 1.0 моль/л Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 1.5 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 25% водный раствор аммиака, NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, 1.0 моль/л N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS и 1 моль/л (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>.). Исходные растворы реагентов приготовлены на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72. Контроль pH растворов осуществляли на pH-метре «Экперт-pH» с точностью измерения до ±0.01 ед.

## 1.2 Подготовка поверхности подложек и химическое осаждение пленок PbS и твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S

В качестве подложек для осаждения пленок применяли ситалл марки CT-50-1 и пластины кварцевого стекла. Для получения равномерной по толщине пленки сульфида металла необходимо тщательное обезжиривание поверхности подложки горячим (333-343 K) раствором двухромовокислого калия, растворенного в концентрированной серной кислоте (хромовая смесь), в течение 20 минут [16]. Для улучшения прочности сцепления полупроводниковой пленки с ситалловой подложкой проводили предварительное травление (5-20 секунд) ее

поверхности в разбавленной (1:20) фтористоводородной кислоте. После каждой операции проводили интенсивную промывку поверхности подложки проточной дистиллированной водой.

С целью получения воспроизводимых результатов при составлении реакционных смесей придерживались строго определенного порядка сливания реагентов. При синтезе твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  готовили комплекс свинца: к водному раствору 0.04 моль/л Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> добавляли 0.3 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, выполнявшего роль лиганда. Отдельно готовили комплекс соли замещающего свинец металла (Cd<sup>2+</sup>), для которого в качестве комплексообразующего агента использовали 4.5 моль/л NH<sub>4</sub>OH. Концентрацию соли кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) варьировали в интервале от 0.01 до 0.1 моль/л. Далее в стакан с комплексом свинца вводили комплекс кадмия, затем расчетное количество воды и 0.58 моль/л тиомочевины N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS.

Температура исходных растворов перед приготовлением реакционной смеси была постоянной (293 К). Необходимость стандартизации температуры и последовательности сливания исходных растворов вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов металлов является гетерогенным, и скорость его зависит от величины поверхности твердой фазы, образующейся в реакционной ванне во время опыта.

Синтез пленок осуществляли в стеклянных герметичных реакторах (см. рисунок 1.1) объемом 100 мл. Подложки закрепляли в специально изготовленные фторопластовые приспособления рабочей стороной вниз. Реакторы помещали в термостат U-4 при 353 K, точность измерения температуры в котором составляла ±0.1°. Длительность осаждения пленок составляла 120 минут.



Рисунок 1.1 – Реакционный сосуд: 1 – реактор из молибденового стекла, 2 – шток с клапаном, 3 – герметизирующее устройство, 4 – держатель подложки, 5 – подложка.

Синтезированные пленки промывали горячей дистиллированной водой, протирали влажным ватным тампоном, высушивали на воздухе и помещали в эксикатор.

Толщину тонких пленок определяли при помощи микроинтерферометра Линника МИИ-4М по величине смещения интерференционных полос. Интерференционная картина образуется при взаимодействии световых пучков, отраженных от поверхности, частично покрытой исследуемым слоем, и эталонного зеркала. Для определения толщины по смещению полос интерферометра измеряли интервалы между полосами  $N_1$  и  $N_2$ , а также  $N_3$  и  $N_4$  (см. рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Изображение поля зрения микроинтерферометра МИИ-4.

Расчет толщины синтезированных образцов проводился по формуле (1.1) [17].

$$d = \frac{\lambda_{\text{H3M}}}{2} \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1} \tag{1.1}$$

где d – толщина пленки, нм;  $\lambda$  – длина волны падающего света, которая для белого света равна 540 нм;  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  – выраженные в относительных долях положения центральных линий интерференции.

#### 1.4 Электронная микроскопия

Изучение структурно-морфологических характеристик и элементного состава полученных пленок в системе PbS-CdS проводили методом электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250). Погрешность определения элементного состава пленок составляла около 10%.

СЭМ-изображения (сканирующая электронная микроскопия) полупроводниковых слоев снимали на электронно-ионном микроскопе FEI Helios G4 CX. Энергия первичного электронного пучка составляла 5 кэВ, ток электронного пучка 21 пкА, угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку 0 градусов.

#### 1.5 Атомно-силовая микроскопия

В настоящее время атомно-силовая микроскопия (ACM) является признанным мощным и многосторонним методом исследования поверхности твердых тел с разрешением в трех измерениях от атомного до микронного уровня. Сравнивая ACM с оптической и растровой электронной микроскопией (PЭM), можно отметить преимущества метода. ACM позволяет получать с высоким разрешением изображения поверхности образцов без их предварительной подготовки.

Полуконтактная атомно-силовая микроскопия (пк-ACM) – один из режимов сканирующей зондовой микроскопии (C3M), позволяющий получать трехмерные изображения рельефа поверхности с субнанометровым вертикальным пространственным разрешением. Метод заключается в регистрации сил межатомного взаимодействия между исследуемой поверхностью и колеблющимся на резонансной частоте зондовым датчиком, представляющим собой механическую иглу, закрепленную на конце кантилевера (балки). Механические колебания балки возбуждаются с помощью пьезокерамического привода, а амплитуда и фаза этих колебаний определяются с помощью силового оптического сенсора, представляющего собой четырехсекционный фотодетектор, позволяющий регистрировать положение луча лазера, отраженного от кантилевера и попадающего на фотодетектор.

При подводе зонда к исследуемой поверхности действие сил межатомного взаимодействия приводит к изменению условий резонансных колебаний кантилевера, и, как следствие, к изменению амплитуды и фазы колебаний. Система обратной связи позволяет поддерживать постоянным среднее расстояние между образцом и зондом за счет управления вертикальным положением кантилевера таким образом, чтобы не изменялась амплитуда колебаний. При этом в полуконтактном режиме зонд входит в физический контакт с поверхностью (в зону сил отталкивания) только в нижней части своей траектории, постукивая поверхность. В процессе сканирования образца (построчного перемещения зонда над исследуемой поверхностью) электронная подсистема СЗМ, управляемая персональным компьютером, регистрирует вертикальные перемещения кантилевера и, таким образом, реконструирует рельеф поверхности. Одновременно с изображением рельефа поверхности дополнительно могут быть получены изображение отклонения амплитуды колебаний кантилевера от заданной рабочей величины и изображение сдвига фазы колебаний. Эти изображения позволяют более отчетливо выявить особенности рельефа поверхности, а также неоднородности ее физико-химических свойств. Вследствие очень сильной зависимости сил межатомного взаимодействия от расстояния между зондом и поверхностью, пк-ACM оказывается очень чувствительной методикой и позволяет измерять рельеф поверхности с субнанометровым вертикальным разрешением.

Измерения морфологии поверхности образцов в режиме пк-АСМ проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия) с использованием зондов NSG01 (НТ-МДТ, Россия) с радиусом закругления не более 20 нм. При этом величина амплитуды колебаний кантилевера составляла 40-60% от амплитуды свободных колебаний и удовлетворяла условию совпадения фазовых кривых подвода-отвода в этой рабочей точке. Сканирование поверхности производили с разрешением не менее 512×512 точек при строчной частоте развертки 1 Гц.

#### 1.6 Оже-спектроскопия

Одним из наиболее информативных методов, позволяющих достаточно точно определить элементный состав тонкопленочных соединений  $Cd_xPb_{1-x}S$  как в приповерхностных слоях, так и на некотором расстоянии от поверхности, является Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Ожеспектры пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  были получены с использованием оже-электронного спектрометра Jamp-9510F (JEOL) с минимальным диаметром электронного зонда 3 нм при 25 кВ, оснащенного полусферическим электронным анализатором и ионной пушкой. Энергия первичного электронного пучка составляла 10 кэВ, ток электронного пучка — 37 нА, угол наклона образца относительно нормали к первичному электронному пучку — 30 градусов, диаметр электронного пучка при профилировании составлял более 100 мкм при анализе с точки менее 10 нм. Режим анализатора был M4 с постоянным удерживающим потенциалом и относительным разрешением по энергии 0.3%. Пушка с ионами аргона использовалась для получения профиля глубины. Энергия ионов аргона составляла 2000 эВ, угол травления — 41 градус относительно плоскости образца. Скорость травления составляла 6 нм/мин; глубина травления составляла около 30 нм.

#### 1.7 Рентгеноструктурные исследования пленок

Кристаллическую структуру синтезированных пленок изучали методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы были получены с использованием трех дифрактометров (Rigaku Mini Flex 600 (Япония), PANalitycal Empyrean (Нидерланды) с детектором PIXcel<sup>3D</sup> (режим работы 1D) и Дрон-4) с применением медного анода (излучение CuK $\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1.5406$  Å) в геометрии Брегга-Брентано.

Анализ рентгеновских спектров выполняли с использованием версии программного обеспечения PDXL. PDXL – пакет программ с полным набором функций для обработки данных порошковой дифрактометрии. Последняя версия PDXL включает в себя автоматизированный качественный рентгенофазовый анализ с использованием открытой кристаллографической базы данных (COD) и пользовательский интерфейс для расшифровки структуры исходя из первых принципов (ab initio).

Количественные данные структурных параметров уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда [18], которым описывается профиль всей экспериментальной рентгенограммы. Предложенный Ритвельдом алгоритм послужил основой для создания большого числа компьютерных программ, в данной работе использовали программу "Fullprof" [19]. В ней теоретический профиль дифрактограмм, полученный размытием рефлексов с интегральными интенсивностями в угловом пространстве с учетом постоянных конкретного прибора (формы и полуширины линий), сравнивается с экспериментальным. При этом уточняются структурные параметры (координаты атомов; общий тепловой фактор; индивидуальные изотропные или анизотропные тепловые факторы и заселенности позиций) и профильные параметры (параметры полуширины линий; сдвиг дифрактограммы, как целого; параметры решетки; параметры асимметрии; фактор текстуры; масштабный коэффициент; параметр функции, описывающий профиль; коэффициенты фона). В качестве критерия качества уточнения используются факторы сходимости, или R-факторы четырех видов:

профильный -

$$\mathbf{R}_{p} = (\sum |y_{ie} - ky_{it}|) / \sum y_{ie}$$

взвешенный профильный –

$$R_{wp} = ((\sum w_i(y_{ie} - ky_{it})^2 / \sum w_i y_{ie}^2)^{1/2})^{1/2}$$

брэгговский -

 $R_B = (\sum |I_{it} - cI_{kt}|) / \sum I_{ke}$ 

и структурный -

$$R_{f} = (\sum |F_{it} - cF_{kt}|) / \sum F_{ke},$$

где y<sub>ie</sub>, y<sub>it</sub>, - экспериментальные и теоретические интенсивности на каждом угле, I<sub>it</sub>, I<sub>kt</sub> - экспериментальные и теоретические интегральные интенсивности рефлексов; F<sub>it</sub>, F<sub>kt</sub> - экспериментальные и теоретические структурные амплитуды; k, c - масштабные множители; w<sub>i</sub>=1/y<sub>ie</sub> - весовые множители.

Угловое разрешения прибора описывали функцией в виде:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \qquad (1.2)$$

где θ – угол рассеяния рентгеновских лучей, H<sub>k</sub> – полная ширина на половине максимума *к*-того брэгговского рефлекса, U, V, W – коэффициенты для конкретного прибора.

#### 1.8 Рамановская спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния света записывали на спектрометре RENISHAW-1000 (Renishaw plc., Великобритания), оснащенном конфокальным микроскопом Leica DML, режекторный фильтр, CCD-камерой и твердотельным LCM-S-111 лазером с длиной волны излучения 532 нм. Спектральное разрешение прибора составляло 1-2 см<sup>-1</sup>, размер лазерного луча был 1 мкм, время экспозиции одного спектра варьировалась от 20 до 30 с, количество сканирований (количество циклов накопления сигнала) было два.

#### 1.9 Оптические исследования

Для исследования ИК спектров поглощения пленок в настоящей работе использовали магнитокриогенную установку на базе модернизированного и автоматизированного призменного спектрометра со сменными призмами из NaCl и стекла, рабочий спектральный диапазон которой составляет 0.08-1.65 эВ (0.75-15 мкм). Чувствительность установки позволяет измерять минимальную прозрачность образцов ~0.1 %.

Спектры поглощения  $\alpha(E)$  рассчитывали из экспериментально полученных спектров пропускания t(E) без учета отражения по формуле:

$$\alpha(E) = \frac{1}{d} \ln(\frac{1}{t(E)}) \tag{1.3}$$

где d – толщина пленки,  $t(E) = I/I_0$  – пропускание пленки;  $I, I_0$  – интенсивность света, прошедшего через пленку и через подложку, соответственно.

В простейшем приближении, когда валентная зона и зона проводимости полупроводника описываются квадратичным законом дисперсии, оптическая ширина запрещенной зоны может быть рассчитана из уравнения [20]:

$$\alpha h v = \mathcal{C}_1 (h v - E_g)^n \tag{1.4}$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения материала, hv – энергия фотона, C<sub>1</sub> – константа пропорциональности, независящая от частоты, включающая матричный элемент перехода из валентной зоны в зону проводимости,  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны, а n – константа, связанная с различными типами электронных переходов (n = 0.5 для прямых разрешенных и n = 2 для непрямых разрешенных межзонных переходов). Поскольку сульфид свинца относится к полупроводникам с прямой запрещенной зоной [21, 22] для ее расчета индекс

n = 0.5. Поэтому, чтобы определить ширину запрещенной зоны, спектры поглощения, рассчитанные по формуле (1.3), были построены в координатах  $(ahv)^2 - hv$ . Точка экстраполяции линейного участка экспериментальной кривой к оси абсцисс соответствует ширине запрещенной зоны  $E_{\rm g}$ .

Часть спектров пропускания сняты в УФ-видимой и ближней ИК-областях на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония), оснащенном приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. В качестве источника возбуждения для съёмки в видимой и ближней ИК-области использовали галогеновую, а в ультрафиолетовой – дейтериевую лампы.

Дополнительно были проведены исследования диффузного отражения пленки. Спектр регистрировали в области 0.5-5.6 эВ (220-2600 нм) на спектрометре UV-3600, оборудованном интегральной сферой ISR-3100. ВаSO<sub>4</sub> использовали в качестве стандарта отражения. Энергия оптической запрещенной зоны ( $E_g$ ) фаз исследуемой пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S оценивали методом, предложенным Кубелкой и Мунк-Ауссигом [23]. Функцию Кубелки-Мунка рассчитывали по следующему уравнению:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$
(1.5)

где  $R_{\infty}$  – коэффициент диффузного отражения бесконечно толстого образца относительно эталона, k – молярный коэффициент поглощения, s – коэффициент рассеяния.

#### 1.10 Измерение фотоэлектрических характеристик

Фотоэлектрические характеристики (темновое сопротивление  $R_T$ , вольтовую чувствительность  $U_s$ ) пленок CdPbS измеряли на установке К.54.410 с источником излучения АЧТ 573 К при частоте модуляции 800 Гц и облученности 1-10<sup>-4</sup> Вт/см<sup>2</sup>. Предварительно для выполнения электрофизических измерений и исследования свойств полупроводниковых слоев на экспериментальные образцы пленок электрохимическим способом наносили никелевые омические контакты. Размеры чувствительного элемента исследованных образцов составляли 5× 5 мм.

#### 1.11 Измерение вольт-амперных характеристик

Вольт-амперные характеристики синтезированных пленок регистрировали при температуре 298 К в диапазоне приложенного напряжения от -10 до 10 В с шагом 100 мВ двухзондовым методом как в темноте, так и при освещенности 100 мВт/см<sup>2</sup> пучком света от

симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR. Величину силы тока определяли источником-измерителем Keithley 2450.

#### 1.12 Измерение газочувствительных свойств

На основе пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  изготавливали сенсорные элементы с чувствительной площадкой 5×5 мм. В качестве электрических контактов на сенсорных элементах использовали электрохимически нанесенный никель. Омическое сопротивление пленок измеряли с помощью комбинированного цифрового прибора Щ 301-1. Сенсорные свойства пленок по отношению к диоксиду азота исследовали в специально разработанной герметичной ячейке, в которой с помощью прижимных контактов устанавливали сенсорный элемент и подавали газовоздушную смесь. При выполнении работы использовали газовые смеси с исходными концентрациями диоксида азота в воздушной среде 0.08, 8.0, 40 и 200 мг/м<sup>3</sup>. Температура газовоздушных смесей составляла 295 K, давление было атмосферным.

#### Выводы по главе

В настоящей главе приведена методика подготовки поверхности подложек и химического осаждения пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , рассмотрена аппаратная часть электронной, сканирующей и атомно-силовой микроскопии, Оже-спектроскопии, Рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, оптических, электрофизических и функциональных свойств. Применяемые методы исследований дают возможность получить информацию об имеющихся свойствах и особенностях изучаемых объектов исследования с целью установления возможного их применения в оптоэлектронике, солнечной энергетике и сенсорике.

### Глава 2 МОРФОЛОГИЯ, СТАТИСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК CdPbS И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

В полупроводниковой псевдобинарной системе PbS-CdS существуют ограниченные области взаимной растворимости как кубической структуры галенита (модификация *B*1, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) со стороны PbS, так и на основе кубической структуры сфалерита *B*3 (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ ) и гексагональной – вюрцита *B*4 (пр. гр.  $P6_{3}mc$ ) со стороны CdS. Согласно высокотемпературной фазовой диаграмме [11, 24] растворимость CdS в сульфиде свинца при 773 К составляет ~4.5 мол.%, а сульфида свинца в CdS – менее 0.1 мол.% даже при 1203 К. В связи с этим можно полагать, что при температурах ниже 373 К растворимость CdS в галените PbS будет пренебрежимо малой, а PbS в сфалерите CdS практически отсутствовать.

Однако согласно [25, 26], при использовании "мягкохимических" методов существует потенциальная возможность получения твердых растворов замещения в системе PbS-CdS с более широким диапазоном составов по сравнению с равновесной фазовой диаграммой состояния, то есть образование пересыщенных по замещающему компоненту соединений в низкотемпературных условиях. Будучи по своей природе метастабильными такие соединения в силу кинетических затруднений или каких-либо других особенностей системы в нормальных условиях могут сохраняться неопределенно долгое время.

Расширение областей применения тонкопленочных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S вызывает необходимость развития и оптимизации эффективных технологических приемов их синтеза. В настоящее время одним из наиболее перспективных способов получения обсуждаемых пленок с управляемыми составом, морфологией, микроструктурой и вариабельными функциональными свойствами является химическое осаждение. Этот метод отличается инструментальной простотой, низкотемпературными условиями процесса осаждения, возможностью нанесения тонких пленок на диэлектрические, полупроводниковые и металлические подложки любой конфигурации, к тому же его можно адаптировать к промышленным условиям.

Анализ статей, где обсуждается получение пленок химическим осаждением, позволяет сделать важный вывод о том, что при синтезе возможно получение сильно пересыщенных твердых растворов замещения широкого диапазона составов. Однако причины и механизм их формирования, как правило, не обсуждаются. Как отмечается в [27, 28], одной из причин образования метастабильных фаз при фазовых превращениях в аналогичных системах являются размерные эффекты. Изменение объема системы сопровождается изменением области гетерогенности на фазовой диаграмме. Это может существенно повышать растворимость в

системах с частицами малого размера и приводить к появлению фаз, которые в макроскопических системах термодинамически неустойчивы.

При химическом осаждении смешанных пленок (PbS, CdS) либо пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  классическая реакционная смесь включает соли свинца и кадмия, халькогенизатор, лиганды и щелочной агент для создания pH среды. Необходимым условием получения сульфидов металлов и твердых растворов на их основе в тонкопленочном состоянии является низкая скорость поступления ионов серы  $S^{2-}$  в зону реакции. Этому условию удовлетворяет тиомочевина N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS – наиболее известный и широко применяемый в настоящее время для химического осаждения сульфидизатор [9, 13, 14, 29 – 59]. В водном щелочном растворе тиомочевина к гидролитическому разложению с образованием цианамида H<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> и слабой сероводородной кислоты H<sub>2</sub>S – источника ионов серы S<sup>2-</sup>.

$$N_2H_4CS \leftrightarrow H_2S + H_2CN_2. \tag{2.1}$$

Еще одним важным инструментом управления скоростью процессов зародышеобразования, формирования состава и морфологии пленок химическим осаждением служит уровень закомплексованности металлов в реакционной смеси, то есть создаваемый лигандный фон [60]. Выбор лигандов, связывающих свинец и кадмий в комплексы, кроме достаточно высокой константы устойчивости образуемых комплексных ионов этих металлов, обеспечивающих необходимые концентрации свободных ионов, определяется также отсутствием потенциальных возможностей образования в системе осадков, как сульфидов, так и гидроксидов металлов.

В подавляющем большинстве зарубежных публикаций, посвященных получению трехкомпонентных соединений CdPbS методом химического осаждения из водных растворов, в качестве лигандов для ионов свинца и кадмия достаточно популярны триэтаноламин либо аммиак, либо их совместное присутствие в реакционной ванне. Известно, что триэтаноламин N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> (TЭA) образует слабые комплексные формы как со свинцом ( $pk_1 = 3.39$ ;  $pk_{1,2} = 5.86$ ), так и с кадмием ( $pk_1 = 3.15$ ) [61]. Водный раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH с ионами кадмия формирует относительно прочные комплексы ( $pk_1 = 2.51$ ;  $pk_{1,2} = 4.47$ ;  $pk_{1,2,3} = 5.77$ ;  $pk_{1,2,3,4} = 6.56$ ;  $pk_{1,2,3,4,5} = 6.26$ ;  $pk_{1,2,3,4,5,6} = 4.56$ ) [61], в то время как со свинцом очень неустойчивый комплекс ( $pk_1 = 1.6$ ) [62]. Поэтому скорость поступления ионов свинца Pb<sup>2+</sup> за счет диссоциации его аммиачной комплексной формы в раствор достаточно высокая, а ионов кадмия Cd<sup>2+</sup> значительно меньше. В случае использования комплексов обсуждаемых ионов с триэтаноламином получим противоположный результат.

Таким образом, в реакционной ванне с аммиачными комплексами свинца и кадмия создаются условия, приводящие к значительному перераспределению твердой фазы PbS в осадок, и, следовательно, к обеднению пленки по этому сульфиду. А при использовании

триэталонаминных комплексов обсуждаемых ионов металлов в осадок уходит CdS, и соответственно пленка в основном будет содержать сульфид свинца. Вероятность образования твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S в соответствии с химической реакцией

 $(1-x)[Pb(NH_3)_4]^{2+} + x[Cd(NH_3)_4]^{2+} + (NH_2)_2SC \rightarrow Cd_xPb_{1-x}S + 6 NH_3 + CO_3^{2-} + H_2O,$  (2.2) приведенной в [29, 36], проблематична. Тем более, что в справочной литературе приводится лишь одна константа нестойкости для ионов свинца Pb(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>, а не для тетрааммиаката свинца Pb(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> как приведено в (2.2).

К такому же эффекту может привести комбинация триэтаноламина и аммиака [32] либо присутствие только триэтаноламина N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, в реакторе реакция образования твердого раствора  $Cd_{1-x}Pb_xS$  в этом случае согласно [31] записана в таком виде

 $[Cd(N(CH_2CH_2OH)_3)^{2+}](1-x) + [Pb(N(CH_2CH_2OH)_3)^{2+}]x + (NH_2)_2CS + 2OH^- \rightarrow Cd_{1-x}Pb_xS + отходы (waste product)$ (2.3)

В работе [37] анализ ионных равновесий в системе «CdCl<sub>2</sub> – Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> – NH<sub>4</sub>OH – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS» показал, что основными комплексными формами, препятствующими повышению скорости образования CdS и PbS в области pH интенсивного разложения тиомочевины, являются гидроксокомплексы кадмия и свинца, вклад же комплексов с триэтаноламином и аммиаком оказался малозначимым. Термодинамической оценкой, выполненной в обсуждаемой системе при температуре 298 K, установлено, что химическое осаждение начинается с образования сульфида и гидроксида кадмия, а выделение твердой фазы сульфида свинца возможно лишь при концентрациях, превышающих на 5-6 порядков содержание соли кадмия в реакционной смеси, поэтому образование твердых растворов представляется маловероятным.

Исходя из приведенных фактов, утверждение о получении химическим осаждением неограниченных по составу твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  (0 < x < 1) либо  $Pb_xCd_{1-x}S$  (0 < x < 1) в аммиачной [4, 29, 36] и аммиачно-триэтаноламинной [32], а также  $Cd_{0.825}Pb_{0.125}S$  в триэтаноламинной [31] реакционных ваннах или твердых растворов  $Cd_{0.4}Pb_{0.6}S$  [4],  $Cd_{0.5}Pb_{0.5}S$  [32], выглядит достаточно сомнительным. Об этом свидетельствуют слабые дифракционные отражения и присутствие аморфного гало на рентгенограммах пленок, состоящих в основном из аморфного сульфида кадмия, а также отсутствие сведений об изменении параметров кристаллических решеток синтезированных пленок.

Научно обосновать вероятность вхождения Cd<sup>2+</sup> в объем PbS на основе расчета свободной энергии Гиббса сложных термодинамических равновесий в реакционной ванне пытались авторы [38]. В других работах даже не предпринимались попытки убедительного доказательства возможности формирования твердых растворах в системе CdS-PbS [4, 9, 30].

Применение более прочных гидроксокомплексов ионов свинца ( $pk_1 = 7.52$ ;  $pk_{1,2} = 10.54$ ;  $pk_{1,2,3} = 13.95$ ;  $pk_{1,2,3,4} = 16.3$ ) и кадмия ( $pk_1 = 3.92$ ;  $pk_{1,2} = 7.65$ ;  $pk_{1,2,3} = 8.7$ ;  $pk_{1,2,3,4} = 8.65$ ) за счет введения в реакционную ванну гидроксидов натрия NaOH [41, 42] или калия KOH [38] позволило получить поликристаллические пленки CdPbS, в которых методом рентгеновской дифракцией установлено сжатие кристаллической решетки, объясняемое замещением свинца в кристаллической решетке PbS меньшим по размеру кадмием, но о составе синтезированных соединений не сообщается. Недостатком использования этих комплексообразующих агентов является достаточно высокая возможность протекания помимо основной реакции образования сульфидов PbS и CdS еще и побочных реакций, в результате которых образуются труднорастворимые гидроксиды этих металлов Cd(OH)<sub>2</sub> и Pb(OH)<sub>2</sub>. Это обусловлено тем, что ионы обоих металлов подвергаются гидролизу, и это существенно осложняет получение пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, не содержащих основных солей и гидроксидов.

Прочные комплексы с ионами свинца и кадмия образуются при использовании в качестве комплексообразующих агентов динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  [32], этилендиамина  $C_2H_8N_2$  [33, 39, 58] и цитрата натрия [32, 39 – 43]. Однако стоит отметить, что осаждение пленок твердого раствора представляет собой процесс, осложненный протеканием двух конкурирующих реакций превращения солей кадмия и свинца в соответствующие сульфиды. Поэтому степень закомплексованности того или иного металла самым непосредственным образом будет отражаться на составе образующихся твердых растворов.

Выбор комплексообразующих агентов для свинца и кадмия является важнейшим фактором, определяющим состав и микроструктуру пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Возможности регулирования этих характеристик значительно расширяются при использовании не общих, а индивидуальных для ионов свинца и кадмия лигандов.

Исследователи [34] воспользовались динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  для ионов свинца ( $pk_1 = 18.04$ ) и аммиаком для ионов кадмия, а в [9, 35] для Pb<sup>2+</sup> роль лиганда выполняли цитрат-ионы и этилендиамин для ионов кадмия Cd<sup>2+</sup>, константы нестойкости последних соответственно равны ( $pk_1 = 13.7$ ) и ( $pk_1 = 5.63$ ;  $pk_{1,2} = 10.22$ ;  $pk_{1,2,3} = 12.29$ ) [61]. В экспериментах авторы [9] изменяли все возможные параметры осаждения (концентрации компонентов, температуру, значения pH), но ни в одном из случаев им не удалось получить пленки с содержанием кадмия больше 15%.

Проанализировав научные публикации [9, 29 – 40, 51, 54], можно заключить, что в основном преобладает рецептурный подход к химическому осаждению тонкопленочных твердых растворов на основе сульфидов кадмия и свинца. Авторы научной работы [35] признают, что детальное исследование химического осаждения сульфидов металлов выполнено сотрудниками

Уральской школы тонкопленочного синтеза, которые базировались на предложенном Китаевым Г.А. кинетико-термодинамическом подходе к прогнозированию условий образования твердой фазы бинарных халькогенидов металлов [46]. Однако позже выяснилось, что предложенный подход давал лишь общую оценку возможности выделения сульфидов металлов, позволяя определить область взаимосвязанных концентраций компонентов реакционной смеси, в которой следует вести поиск условий синтеза. Отсутствие в расчетных уравнениях поправки на критическую степень пересыщения по осаждаемому сульфиду металла на 2-7 порядков снижает точность предварительных расчетов по сравнению с экспериментально найденными. Исследователями [14, 47 – 49] для повышения точности прогноза условий осаждения халькогенидов металлов были предложены многофакторные уравнения, учитывающие помимо необходимого уровня критического пересыщения в системе еще температурный и кристаллизационный факторы. Усовершенствованная методика послужила основой понимания процессов образования и создания технологии нанесения тонких пленок халькогенидов металлов, достаточно широко используемой в настоящее время промышленностью. Однако тщательное исследование химического осаждения и формирования пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S в тонкопленочном состоянии представляется достаточно сложной задачей [14, 37, 41 - 52], требующей комплексного изучения морфологии, состава и структуры.

Скорость взаимодействия металлов с тиомочевиной в щелочных растворах зависит не только от концентраций халькогенизатора, комплексообразующих агентов, солей кадмия и свинца, принимающих непосредственное участие в процессе, но и от природы анионов солей свинца и кадмия, которые участия в химической реакции (2.2) и (2.3) не принимают.

Для химического осаждения пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  используют водорастворимые соли свинца (нитрат или ацетат) при разнообразии кислородсодержащих анионов солей кадмия, в частности, нитрат  $Cd(NO_3)_2$  [40, 52, 53], ацетат  $Cd(CH_3COO)_2$  [31, 35, 54 – 58] или сульфат  $CdSO_4$  [29, 31].

В научной литературе, несмотря на множество публикаций по химическому осаждению трехкомпонентных пленок CdPbS, вопрос о влиянии анионной компоненты используемых солей кадмия на химический и фазовый состав, структуру и фотоэлектрические свойства образующихся твердых растворов, почти не обсуждается. Однако воздействие анионного фона водной среды на кристаллизацию известно достаточно хорошо. Причем согласно данным [63] природа аниона оказывает значительное влияние на состав и морфологию микрокристаллов. Действительно, в ряде исследований продемонстрированы различия в свойствах и толщине пленок CdS, полученных спрей пиролизом тиомочевинных комплексов водных растворов солей CdSO4 [64] или Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [65] на нагретую до 500 К подложку, но исчерпывающего объяснения этому авторами не дано. В экспериментах, проведенных исследователями [66], было обнаружено, что при замене в реакционной смеси хлорида кадмия на ацетат при идентичных

условиях химического осаждения пленок CdS наблюдается увеличение их толщины вдвое, однако роль анионной компоненты соли кадмия на процесс осаждения в должной мере не изучена.

Из большого объема исследований по получению пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  особого внимания заслуживают экспериментальные результаты по влиянию анионной составляющей соли кадмия на состав твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  [59], которые инициируют проведение комплексных исследований в этом направлении.

При достаточно большом числе публикаций по химическому осаждению слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  следует отметить их значительную противоречивость. Это связано как с многофакторностью процесса химического осаждения, так и с ошибочной интерпретацией результатов в некоторых случаях. Состав продуктов синтеза при совместном осаждении CdS и PbS определяется задаваемыми условиями проведения процесса. Так, в работах [55, 59, 67, 68] сообщается об осаждении слоев пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  различного состава.

Особый интерес представляют результаты исследований в работах [35, 69]. Так, в [35] было установлено, что химическое осаждение однофазных пленок  $Pb_{1-x}Cd_xS$ , где  $x \le 0.15$  (иногда 0.18) происходит только при относительно низких концентрациях соли кадмия в реакционной смеси. Добавим также, что анализ работ, в которых приводятся результаты по совместному осаждению PbS и CdS и фазовому составу получаемых пленок, показал, что для обеспечения целенаправленного синтеза важен vчет не только используемых В системе комплексообразующих агентов, но и вида анионной компоненты соли кадмия [59]. Ряд особенностей, связанных с морфологией, гранулометрическим, элементным и фазовым составом пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных на подложки различной природы, выявлен при их сравнительном анализе [70].

В настоящей работе химическое осаждение пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  проводили из аммиачноцитратной реакционной смеси, рецептура которой была разработана на кафедре физической и коллоидной химии Уральского федерального университета и зарекомендовала себя в качестве наиболее перспективной с точки зрения получения фоточувствительных слоев [13, 50]. Реакционная ванна содержала водные растворы ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ , хлорида кадмия  $CdCl_2$ , тиомочевину N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH и цитрат натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>, выступающих в роли лигандов для ионов кадмия и свинца соответственно, образующих прочные комплексы.

На основе анализа ионных равновесий в системе " $Pb^{2+} - Na_3C_6H_7O_8 - Cd^{2+} - NH_4OH - N_2H_4CS$ " при температуре 353 К с учетом кристаллизационного фактора определены концентрационные области совместного осаждения изовалентных PbS и CdS, обеспечивающие потенциальную возможность образования твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S [49].

Формально-кинетические уравнения скоростей превращения солей свинца и кадмия в сульфиды PbS и CdS, полученные после проведения кинетических исследований, позволили на основе соотношения скоростей реакций прогнозировать составы твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S [54].

Как показывает опыт, на функциональные свойства пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  значительное влияние, а зачастую определяющее, оказывает не только элементный и фазовый состав пленок, но и природа подложки, толщина слоя, размер формирующих ее зерен. Существенное влияние оказывают также микродеформации в объеме пленки при образовании дефектов или реализации дислокационной структуры, возникающих в процессе зарождения и роста обсуждаемых пленок. Наконец, возможное упорядочение ориентации зерен относительно плоскости подложки. Наличие нескольких факторов, влияющих на состав и морфологию получаемых пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , требует комплексного подхода к их исследованию.

До настоящего времени не проводилось комплексных исследований при использовании в реакционной смеси кислородсодержащих солей кадмия (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>) и влиянию их концентрации на особенности формирования пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ .

В то же время уже опубликованные работы по синтезу и исследованию химически осажденных пленок на основе PbS и CdS [4, 8, 29, 31, 32, 38 – 41, 54, 70] отличаются фрагментарностью и недостаточной глубиной проработки в установлении взаимосвязей между составом, морфологическими особенностями этих соединений при использовании солей кадмия с различной анионной компонентой и концентрацией соли кадмия в реакторе. Это не всегда позволяет проводить целенаправленный синтез трехкомпонентных соединений CdPbS с требуемыми свойствами. Тем не менее решение этих задач является необходимым шагом в создании производства высококачественных материалов и устройств на основе обсуждаемых тонкопленочных соединений.

В связи с этим, в настоящей главе приведены результаты комплексного исследования с установлением закономерностей формирования химическим осаждением тонкопленочных трехкомпонентных соединений CdPbS на подложках различной природы, типа анионной компоненты и содержания соли кадмия реакционной ванне.

# 2.1 Влияние аниона соли кадмия и материала подложки на толщину трехкомпонентных пленок CdPbS

Как уже отмечалось, основные усилия исследователей [29, 31, 35, 37, 38, 46, 48, 51, 71, 72] направлены на подбор конкретной рецептуры реакционных смесей и выяснение преимуществ и недостатков того или иного ее состава для получения твердых растворов в системе CdS-PbS с

требуемыми свойствами. Влиянию анионной составляющей соли кадмия на толщину, морфологию и элементный состав тройных соединений CdPbS должного внимания не уделялось.

В связи с этим, путем совместного химического осаждения сульфидов PbS и CdS из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.3 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 4.5 моль/л NH<sub>4</sub>OH и 0.58 моль/л N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS при варьировании концентрации соли кадмия от 0.01 до 0.10 моль/л, получены светло-серые пленки тройных соединений CdPbS с хорошей адгезией к подложке. В экспериментах использовали кислородсодержащие соли кадмия: ацетат Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, нитрат Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или сульфат CdSO<sub>4</sub>. В качестве подложечного материала были выбраны диэлектрические подложки с оксидсодержащими поверхностями (кварцевое стекло и ситалл CT-50-1).

Зависимости толщины пленок CdPbS, осажденных на кварцеое стекло, от концентрации  $Cd(CH_3COO)_2$  (зеленые квадраты), сульфата кадмия  $CdSO_4$  (красные ромбики) и нитрата кадмия  $Cd(NO_3)_2$  (синие треугольники) в реакционной ванне, приведенные на рисунке 2.1, имеют экстремальный характер. Видно, что увеличение концентрации соли кадмия в реакторе от 0.01 до 0.08 моль/л приводит к монотонному росту толщины полупроводникового слоя от 0.50 ( $Cd(CH_3COO)_2$ ,  $CdSO_4$ ) и 0.65 ( $Cd(NO_3)_2$ ) мкм до ~1.00-1.20 мкм. Скорость наращивания слоев CdPbS в рассматриваемом интервале концентраций зависит от анионной составляющей соли кадмия. В частности, при увеличении концентрации соли кадмия в реакторе от 0.01 до 0.08 моль/л наблюдается рост толщины пленки на 0.48, 0.6 и 0.63 мкм при введении в реакционную ванну  $Cd(CH_3COO)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$  и CdSO4, соответственно.

Последующее резкое снижение толщины слоя до ~0.30-0.70 мкм происходит при содержании соли кадмия в реакторе, равном 0.1 моль/л. Причем толщина синтезированного полупроводникового соединения снижается на 0.33 (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 0.88 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и 0.90 (CdSO<sub>4</sub>) мкм. Этот факт при избытке концентрации халькогенизатора (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS (0.58 моль/л) можно объяснить перераспределением образующейся твердой фазы CdPbS в объем реактора и ее быстрой седиментацией. Это приводит к снижению в объеме концентрации коллоидных частиц, способных к наращиванию пленки за счет адсорбционных взаимодействий с подложкой. Стоит обратить внимание, что как наращивание (0.01-0.08 моль/л), так и уменьшение (0.08-0.10 моль/л) толщины пленок, осажденных в присутствии ацетата кадмия, происходит медленнее по сравнению с пленками, полученными в присутствии нитрата и сульфата кадмия.



Рисунок 2.1 – Зависимость толщины пленок CdPbS, осажденных на кварцевое стекло от концентрации соли кадмия CdAn<sub>n</sub> (1 – CdSO<sub>4</sub>, 2 – Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 – Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) в реакционной ванне, содержащей, моль/л: [Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] = 0.04, [Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>] = 0.3, [NH<sub>4</sub>OH] = 4.0, [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS] = 0.58. Для сравнения на рисунке приведена аналогичная зависимость для пленок CdPbS (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), осажденных на ситалловые подложки (4 – черные квадраты).

Известно, что частицы твердой фазы CdPbS, образующиеся в ходе реакции (2.3), представленной в общем виде, формируют не только пленку, но и коагулируют с образованием осадка в растворе. Количество осадка может быть увеличено за счет высокой скорости образования сульфида кадмия, который не успевает встраиваться в структуру слоя, и перераспределяется в реакционный объем. При фиксированных концентрациях компонентов реакционной ванны и достаточном количестве ионов металла  $Cd^{2+}$  и халькогена  $S^{2-}$ , обеспечивающем оптимальную скорость формирования продукта, на подложке должен наращиваться более совершенный тонкопленочный слой CdPbS. Однако с повышением концентрации одного из ионов (например, кадмия) в реакционной смеси создаются неравновесные условия и, как отмечалось выше, преобладающим становится образование фазы халькогенида этого металла в объеме раствора, сопровождающееся накоплением в реакционной ванне его в порошкообразном состоянии.

Несмотря на идентичный характер зависимости толщины пленок от концентрации соли кадмия в реакторе и превращения солей металлов в твердую фазу CdPbS на поверхности подложки, толщина пленки зависит от аниона соли кадмия, что требует объяснения.

Для выяснения влияния подложки на толщину полупроводникового слоя CdPbS химическое осаждение проводили на ситалле CT-50-1 и кварцевом стекле. Ситалл представляет собой стеклокерамический материал с полукристаллической структурой, содержащий "каталитические добавки", которые вызывают появление большого количества центров кристаллизации и создают условия для образования мелкокристаллической структуры. Несмотря

на оксидный состав кварцевого стекла и угол смачивания его поверхности, равный нулю, существует значительный энергетический барьер при формировании пленки на аморфной подложке, не имеющей большого числа активных центров. Поэтому процесс зародышеобразования осуществляется с участием относительно малого числа зародышей, характеризующихся устойчивым ростом.

Измеренная толщина пленки CdPbS, осажденной на поверхность кварца из реакционной ванны с минимальной концентрацией ацетата кадмия (0.01 моль/л) составляет ~0.49 мкм, превышая на ~20% толщину слоя CdPbS (~0.4 мкм), выращенного на ситалле. Повышение содержания соли Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> от 0.01 до 0.08 моль/л приводит к выравниванию толщин пленок и в дальнейшем монотонному росту толщины полупроводникового слоя до ~1.05 мкм на обеих подложках. Но химическое осаждение при максимальной концентрации ацетата кадмия (0.1 моль/л) приводит к снижению толщины слоя до 0.65 мкм на ситалле и 0.42 мкм на кварце. Анализируя обсуждаемые зависимости, можно сделать вывод, что толщина пленок CdPbS, полученных при одинаковых условиях химического осаждения, не зависит от материала подложки при введении в реактор от 0.01 до 0.08 моль/л Сd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). При повышении концентрации соли кадмия от 0.08 до 0.10 моль/л толщина пленки на ситалловой подложке снижается в 1.7. раза больше, чем на кварцевом стекле. То есть формирование пленок CdPbS на ситалле и кварцевом стекле имеет свои особенности, которые проявляются при максимальной концентрации ацетата кадмия – во всем исследуемом интервале концентраций.

#### 2.2 Влияние аниона соли кадмия на морфологию

Одним из основных вопросов изучения тонких пленок является установление взаимосвязи между морфологией, элементным составом, структурой и физическими свойствами пленок. Морфология тонкопленочных соединений CdPbS существенно зависит от состава реакционной смеси [4, 29, 30 – 32, 34, 54 – 56, 67 – 70]. В процессе химического осаждения пленок реализуются как аморфная [29, 30 – 32, 34, 36, 70], так и поликристаллическая [35, 39 – 41, 43 – 45, 51, 55 – 59, 67, 68] структуры, которые характеризуются размером и кристаллографической ориентацией кристаллитов (зерен), межзеренными границами. Представляло интерес исследование морфологии пленок тройных соединений CdPbS, полученных из реакционных смесей в присутствии солей CdAn<sub>n</sub> (An – SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>, NO<sub>3</sub><sup>–</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>–</sup>).

Предварительно проанализируем микроизображения поверхности бинарных пленок PbS, представляющих основу для получения трехкомпонентных соединений CdPbS химическим осаждением. Электронно-микроскопические изображения обсуждаемых пленок на подложках из

ситалла и кварца с размерным распределением зерен, формирующих эти слои, показаны на рисунке 2.2. Поверхность обеих пленок заполнена хорошо ограненными, отличающимися по размеру кристаллитами, имеющими преимущественно тетраэдрическую форму. Четкое одномодальное распределение зерен, подчиняющееся логнормальной зависимости, наблюдается в пленке PbS, осажденной на кварц, а на ситалле размерное распределение является бимодальным или близким к нему со средним размером зерна ~0.18 и ~0.20 мкм соответственно, что коррелирует с толщиной обсуждаемых слоев, то есть существует незначительное различие морфологии.



Рисунок 2.2 – Микроизображения пленок бинарного PbS, осажденного на подложки из ситалла и кварца, и размерные распределения в них зерен.

Влияние типа подложки на морфологию пленок CdPdS, осажденных на ситалл и кварц из реакционной смеси при варьировании содержания ацетата кадмия от 0.01 до 0.08 моль/л с фиксированными концентрациями остальных компонентов, демонстрируют электронномикроскопические изображения этих слоев на рисунке 2.3. Во всем интервале концентраций соли кадмия в реакторе происходит формирование пленки на ситалловой подложке из хорошо ограненных зерен в форме октаэдров, тетраэдров или же усеченных полиэдров типа кубооктаэдров различных размеров и ориентации относительно плоскости подложки. Так как форма зерен не является правильной, изображение плоское, то была проведена оценка так называемого статистического диаметра, за который была принята длина хорды, делящая площадь проекции зерна на две примерно равные части (диаметр Мартина).



Рисунок 2.3 – Микроизображения пленок CdPbS, осажденных на подложки из ситалла (верхний ряд) и кварца (нижний ряд) из реакционной смеси, содержащей Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, моль/л: 0.01 (a,a'), 0.02 (b,b'), 0.04 (c,c') и 0.08 (d,d').

При минимальном содержании Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (0.01 моль/л) в реакционной ванне на подложке из кварца происходит формирование пленки CdPbS, аналогичной слою, образованному на ситалле. Однако при увеличении концентрации соли кадмия до 0.02 моль/л начинается постепенное разрушение кристаллитов до пластинок с небольшим числом полиэдров, а при 0.04 моль/л тонкопленочный слой полностью приобретает пластинчатую структуру. Повышение концентрации Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> до 0.06 моль/л приводит к появлению в пленке CdPbS тетраэдрических кристаллитов, а при 0.08 моль/л соли замещающего компонента в реакторе наблюдается трансформация в однородные кристаллиты, размер которых превышает в 2-4 раза размер зерен, формирующих пленку на ситалле.

Размерные распределения зерен в изученных пленках на ситалле и кварце от концентрации ацетата кадмия в реакторе, полученные по данным электронной микроскопии и приведенные на рисунке 2.4, имеют одномодальный характер.

Для анализа гистограмм была использована кривая логнормальной зависимости распределения, и определены численные значения среднего размера зерна (<R>). С увеличением концентрации соли кадмия в реакторе от 0.01 до 0.04 моль/л средний размер зерен, формирующих пленку CdPbS, растет от 270 до 300 нм, дальнейшее повышение содержания этой соли приводит к уменьшению их размера до 260 (0.08 моль/л). Иное поведение демонстрирует разброс зерен по полуширине аппроксимирующей кривой ( $\Delta R$ ), которое монотонно уменьшается с ростом концентрации Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакционной ванне.



Рисунок 2.4 – Гистограммы распределения зерен, формирующих пленки CdPbS на поверхности ситалла (верхняя) и кварца (нижняя), при содержании Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакторе, моль/л: 0.01 (a,a'), 0.02 (b,b'), 0.04 (c,c') и 0.08 (d,d').

Как видно из рисунка 2.4, наблюдаемая тенденция снижения доли наночастиц с ростом содержания соли кадмия в реакционной смеси характерна при осаждении как на кварц (от ~12.5 до 2.5%,), так и на ситалл с разницей лишь в том, что их количество значительно меньше (от 5.5% до полного их отсутствия).

Анализ полученных результатов позволяет высказать предположение о том, что выявленные особенности морфологии обсуждаемых пленок определяются, как уже отмечалось, условиями их зародышеобразования и роста на подложках различной природы. Несмотря на оксидный состав подложек из ситалла и кварца, формирование на них пленок CdPbS имеет свои особенности. Таким образом, выполненные электронно-микроскопические исследования демонстрируют выраженное влияние химического состава и микрорельефа поверхности подложек на морфологию осажденных пленок CdPbS.

Влияние аниона кадмия при осаждении трехкомпонентного слоя CdPbS на кварцевые подложки из реакционных ванн, в состав которых входило от 0.01 до 0.08 моль/л нитрата Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или сульфата кадмия CdSO<sub>4</sub>, демонстрируют электронно-микроскопические изображения и гранулометрический состав зерен, приведенные на рисунках 2.5 и 2.6.

Если при концентрации 0.01 моль/л нитрата кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и постоянстве содержания остальных компонентов реакционной смеси в реакторе микроструктура пленки CdPbS напоминает поликристаллический сульфид свинца, то при введении 0.02 моль/л соли кадмия происходит сглаживание граней кристаллитов. Увеличение концентрации соли кадмия до 0.04 моль/л кардинально меняет микроструктуру, превращая кристаллиты с округленными ребрами в плоские с неровными краями образования, размеры которых находятся в диапазоне от 200 до 500 нм при толщине 150-200 нм. При повышении концентрации соли кадмия в реакторе до 0.06 моль/л регистрируются процессы кристаллизации, которые при 0.08 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

31

приводят к формированию кристаллитов размером 200-500 нм. Доля частиц нанодиапазона уменьшается от 18 до 2.5% с повышением нитрата кадмия в реакционной ванне от 0.01 до 0.08 моль/л.



Рисунок 2.5 – Микроизображения пленок CdPbS, осажденных на подложки из кварца из реакционной смеси, содержащей Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, моль/л: 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 и 0.08. В нижнем ряду для этих пленок расположены гистограммы распределения зерен по размерам.

На рисунке 2.6 показано изменение морфологии пленок CdPbS, полученных на кварцевых подложках из реакционных ванн, содержащих от 0.01 до 0.08 моль/л сульфата кадмия CdSO<sub>4</sub>, и гранулометрический состав зерен, формирующих полупроводниковые слои.



Рисунок 2.6 – Микроизображения пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной смеси, содержащей CdSO<sub>4</sub>, моль/л: 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 и 0.08. Внизу – гистограммы распределения частиц по размерам в зависимости от начальной концентрации соли кадмия в реакторе.

При замене нитрата кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на сульфат кадмия CdSO<sub>4</sub> в идентичной реакционной смеси архитектура и размеры кристаллитов образовавшихся пленок CdPbS кардинально не отличаются от слоев, полученных в присутствии ацетата или нитрата кадмия, но зависят от начальных концентраций солей кадмия. Введение минимальных концентраций

сульфата кадмия (0.01 и 0.02 моль/л) в реакционную ванну не сопровождается изменением формы кристаллитов, возникает лишь неоднородность распределения зерен по размерам. С увеличением концентрации CdSO<sub>4</sub> до 0.04 и 0.06 моль/л неоднородность сохраняется, но наблюдается разрушение огранки кристаллитов и размытие их границ. Происходит образование агломератов, состоящих из нескольких зерен. При дальнейшем увеличении концентрации до 0.08 моль/л происходит восстановление кубической формы кристаллитов с четкой огранкой и однородных по размерам. Уменьшение содержания нанодисперсий в пленках сохраняется, но число наночастиц превышает их концентрацию при использовании как солей ацетата, так и нитрата кадмия, составляя 20-22% и 4% при 0.01-0.02 и 0.08 моль/л CdSO<sub>4</sub>.

Количественный анализ зависимостей размеров зерен от концентрации и типа анионов кадмия в реакционной ванне описан логнормальными кривыми, приведенными на рисунке 2.7. Как видно из рисунка, средний размер зерен растет во всех пленках и после концентрации 0.06 моль/л рост либо продолжает увеличиваться в присутствии  $Cd(CH_3COO)_2$  (кварц) и  $Cd(NO_3)_2$  (кварц), либо незначительно снижается при использовании  $Cd(CH_3COO)_2$  (ситалл) и  $CdSO_4$  (кварц). Различное поведение концентрационных зависимостей средних размеров зерен и процентного содержания наночастиц может быть обусловлено составом пленок CdPdS.



Рисунок 2.7 – Зависимость среднего размера зерен (а) и процентного содержания наночастиц (б), входящих в состав пленок CdPbS от концентрации солей кадмия  $[CdAn_n]$  в реакционной ванне: CdSO<sub>4</sub> (1), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2), Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (3, 4). В качестве подложек использованы кварц (кривые 1-3), ситалл (4).

Природа установленного нелинейного изменения толщины, морфологических характеристик (среднего размера зерен и процентного содержания наночастиц) пленок CdPbS при монотонном повышении концентрации соли кадмия в реакторе неоднозначна и определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Основным из них может служить протекание конкурирующих реакций образования сульфидов свинца и кадмия в борьбе за

сульфидную серу, учитывая достаточно близкие значения их произведений растворимости  $2.5 \cdot 10^{-27}$  (PbS) и  $7.9 \cdot 10^{-27}$  (CdS) [63]. Естественно изменение концентрации соли кадмия влияет на кинетику осаждения как PbS, так и CdS, и, следовательно, отражается на соотношении этих сульфидов в твердой фазе [51]. Причем авторами этой публикации отмечается ингибирующее влияние соли кадмия, присутствующей в реакционной смеси, на скорость осаждения PbS с одновременной стимуляцией образования CdS, что влечет за собой изменение морфологии пленочного слоя, которое наблюдается на микроизображениях синтезированных в присутствии различных концентраций кислородсодержащих анионов кадмия в реакционной ванне.

#### 2.3 Атомно-силовая микроскопия

Электронная микроскопия позволила оценить латеральные (в плоскости) размеры зерен и их форму в трехкомпонентных пленках CdPbS, полученных химическим осаждением с фиксированными концентрациями компонентов реакционной ванны при варьировании концентрации солей кадмия (ацетата Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, нитрата Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и сульфата CdSO<sub>4</sub>). Для анализа микрорельефа поверхности обсуждаемых слоев, количественной оценки его параметров, а также установления механизма зародышеобразования и роста пленочного покрытия нами был применен метод атомно-силовой микроскопии участков сканирования размерами  $50 \times 50$  и  $5 \times 5$  мкм с использованием зондового микроскопа Ntegra Prima в контактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры. Как показали результаты исследования, рельеф поверхности не однороден и имеет зернистую структуру (см. рисунки 2. 8 – 2.10).

Ранее проведенные исследования [72, 73] показали, что феноменологические характеристики поверхности образцов, определяемые методом ACM, обладают масштабной иерархией. Об этом свидетельствуют трехмерные топографические изображения пленок, полученных из реакционных смесей с содержанием 0.01 (а), 0.02 (b), 0.04 (c), 0.06 (d), 0.08 (e) солей Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (см. рисунок 2.8) Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (см. рисунок 2.9), CdSO<sub>4</sub> (см. рисунок 2.10), зарегистрированные в приведенных выше масштабах сканов. Анализ ACM-изображений поверхности показал, что зерна на поверхности пленок CdPbS расположены беспорядочно, не прилегают друг к другу, обладая квазипериодическим «зерноподобным» рельефом с характерными горизонтальным и вертикальным размерами, зависящими от величины измерительного масштаба.

35



Рисунок 2.8 – Трехмерные ACM изображения пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной смеси, содержащей 0.01 (а), 0.02 (b), 0.04 (с), 0.06 (d) и 0.08 (е) ацетата кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, зарегистрированные в областях сканирования типичных участков размерами 50×50 и 5×5 мкм.

0.01 0.01 0.32 мкм 0.92 мкм 0 мкм 0 мкм 50 мкм 5 мкм 5 мкм 50 мкм 0.02 0.02 1.16 мкм 0.32 мкм 0 мкм 0 мкм 50 мкм 50 мкм 5 мкм 5 мкм 0.04 0.04 0.99 мкм 0.29 мкм 0 мкм 0 мкм 50 мкм 5 мкм 50 мкм 5 мкм 0.06 0.06 0.32 мкм 1.02 мкм 0 мкм 0 мкм 50 мкм 50 мкм 5 мкм 5 мкм 0.08 0.08 1.16 мкм 0.36 мкм 0 мкм 0 мкм 50 мкм 50 мкм 5 мкм 5 мкм

Рисунок 2.9 – Трехмерные ACM изображения пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной смеси, содержащей 0.01 (a), 0.02 (b), 0.04 (c), 0.06 (d) и 0.08 (e) нитрата кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, зарегистрированные в областях сканирования типичных участков размерами  $50 \times 50$  и  $5 \times 5$  мкм.

36
37



Рисунок 2.10 – Трехмерные ACM изображения пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной смеси, содержащей 0.01 (а), 0.02 (b), 0.04 (c), 0.06 (d) и 0.08 (e) сульфата кадмия CdSO<sub>4</sub>, зарегистрированные в областях сканирования типичных участков размерами 50×50 и 5×5 мкм.

Изображения поверхности синтезированных пленок CdPbS с максимальной областью сканирования 50×50 мкм существенно отличаются от сканов 5×5 мкм. В первом случае на АСМ изображениях наблюдаются разновысокие выступы (бугорки), частота расположения которых зависит от концентрации солей кадмия (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>) в реакторе. В интервале от 0.01 до 0.04 моль/л наблюдается увеличение количества выступов различной высоты, а начиная с 0.06 моль/л происходит формирование более однородного слоя, содержащего единичные выступы. Совершенно иную картину можно увидеть на участках сканирования размером 5×5 мкм. ACM изображения пленок CdPbS, осажденных из реакционных ванн с концентрацией 0.01 и 0.02 моль/л соли кадмия, представляют разновысокие "лепестки" с острыми краями, перпендикулярно расположенные к поверхности подложки, принимающие более округлую форму при 0.04 и 0.06 моль/л CdAn<sub>n</sub>. При содержании 0.08 моль/л соли кадмия в реакторе микрорельеф пленки CdPbS представляет "лепестки" и кристаллиты кубической формы, расположенные между ними, количество которых растет в ряду  $Cd(CH_3COO)_2 \rightarrow CdSO_4$ → Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Особенно это наглядно видно на фрагментах АСМ изображений, приведенных на рисунке 2.11. АСМ изображения согласуются с электронно-микроскопическими исследованиями обсуждаемых пленок (см. рисунки 2.4 – 2.6), которые свидетельствуют о подобных изменениях в форме и огранке зерен.



Рисунок 2.11 – Фрагменты ACM изображений поверхности пленок CdPbS, осажденных из реакционных смесей, содержащих Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (a), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (б), CdSO<sub>4</sub> (в).

Важнейшей характеристикой осажденных тонкопленочных слоев является шероховатость поверхности, которая определяет физические свойства полупроводникового соединения. Параметры шероховатости характеризуют отклонения реальных поверхностей от номинально

гладких, состоящих из чередующихся ориентированных или беспорядочно расположенных выступов и впадин. Для описания структурных перестроек поверхности, происходящих в процессе химического осаждения слоев CdPbS, наиболее используемыми являются среднеквадратичная шероховатость  $R_q$ , средняя  $R_t$  и максимальная  $R_Z$  высоты профиля поверхности, а также коэффициент асимметрии R<sub>sk</sub>. Поэтому в настоящей работе была проведена количественная обработка ACM-изображений поверхности пленок CdPbS с помощью Gwyddion-2.55, программного продукта заключающаяся в оценке амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в зависимости от природы аниона и концентрации соли кадмия. Результаты количественного анализа областей сканирования АСМ изображений на типичных участках размерами 50×50 и 5×5 мкм приведены в Таблицах 2.1 – 2.3.

Таблица 2.1 – Параметры микрорельефа типичных участков поверхности пленок CdPbS размерами 50×50 и 5×5 мкм в зависимости от концентрации Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакционной ванне.

	Участок поверхности, мкм										
п		50×50					5×5				
Параметр микрорельефа	Концентрация Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , моль/л										
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	
Средняя высота профиля <i>R</i> <sub>t</sub> , нм	349	292	223	187	177	129	96	162	119	168	
Среднеквадратическая шероховатость $R_q$ , нм	64	81	110	68	48	38	46	97	47	38	
Максимальная высота профиля <i>R</i> z, нм	949	978	1469	1116	708	339	347	825	287	277	
Коэффициент асимметрии <i>R</i> <sub>sk</sub>	1.00	3.89	3.53	4.73	1.59	0.54	0.95	2.43	0.37	- 0.17	
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, <i>D</i> <sub>c</sub>	2.38	2.34	2.32	2.32	2.42	2.38	2.34	2.28	2.34	2.34	
Фрактальная размерность по методу триангуляции, <i>D</i> t	2.45	2.43	2.43	2.39	2.50	2.49	2.42	2.33	2.45	2.44	

	Участок поверхности, мкм										
			50×50			5×5					
Параметр микрорельефа	Концентрация Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , моль/л										
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	
Средняя высота профиля <i>R</i> <sub>t</sub> , нм	105	197	122	144	251	147	94	107	125	185	
Среднеквадратическая шероховатость <i>R<sub>q</sub></i> , нм	64	80	82	75	58	37	46	48	41	40	
Максимальная высота профиля <i>R<sub>z</sub></i> , нм	917	1164	1166	1026	1161	338	326	301	321	330	
Коэффициент асимметрии <i>R</i> <sub>sk</sub>	3.76	3.90	2.19	4.32	2.28	0.31	1.13	0.78	0.56	- 0.09	
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, <i>D</i> <sub>c</sub>	2.40	2.35	2.38	2.37	2.39	2.36	2.34	2.33	2.32	2.33	
Фрактальная размерность по методу триангуляции, <i>D</i> t	2.46	2.45	2.46	2.43	2.45	2.44	2.42	2.44	2.42	2.44	

Таблица 2.2 – Параметры микрорельефа типичных участков поверхности пленок CdPbS размерами 50×50 и 5×5 мкм в зависимости от концентрации Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакционной ванне.

Таблица 2.3 – Параметры микрорельефа типичных участков поверхности пленок CdPbS размерами 50×50 и 5×5 мкм в зависимости от концентрации CdSO<sub>4</sub> в реакционной ванне.

	Участок поверхности, мкм										
Π		50×50					5×5				
Параметр микрорельефа		Концентрация CdSO4, моль/л									
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	
Средняя высота профиля <i>R</i> <sub>t</sub> , нм	123	141	167	196	177	127	89	86	149	167	
Среднеквадратическая шероховатость <i>R</i> <sub>q</sub> , нм	48	56	60	65	52	34	46	48	58	45	
Максимальная высота профиля <i>Rz</i> , нм	601	646	1163	1151	1000	381	253	264	331	313	
Коэффициент асимметрии <i>R</i> <sub>sk</sub>	1.51	2.63	3.72	4.58	3.65	0.65	0.66	0.94	1.06	-0.12	
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, $D_{\rm c}$	2.49	2.41	2.34	2.36	2.37	2.39	2.40	2.34	2.27	2.34	
Фрактальная размерность по методу триангуляции, <i>D</i> t	2.57	2.49	2.39	2.41	2.42	2.48	2.50	2.43	2.36	2.45	

Стоит отметить, что в исследуемых трехкомпонентных слоях CdPbS существует сходство в закономерности изменения таких структурных характеристик поверхности пленок как среднеквадратическая шероховатость  $R_q$  и максимальная высота профиля  $R_Z$ , зарегистрированных в областях сканирования типичных участков ACM изображений размерами  $50 \times 50$  мкм при использовании в реакционной ванне нитрата и сульфата кадмия. В частности, наблюдается вначале увеличение как  $R_q$ , так и  $R_Z$  с последующим их снижением. Значения среднеквадратичной шероховатости  $R_q$  коррелируют с изменением концентрации и аниона соли кадмия и сильно зависят от масштаба изображения. Так, максимальные значения обсуждаемой характеристики для сканов  $50 \times 50$  и  $5 \times 5$  мкм, равные 110 и 97 нм (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 82 и 48 нм (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 65 и 58 нм (CdSO<sub>4</sub>), свидетельствуют о повышении однородности пленок CdPbS в приведенном ряду солей кадмия в реакционных смесях. Кроме того, установлена значительная разница между максимальной  $R_Z$  и средней  $R_t$  высотами профиля поверхности, отличающаяся в ~3.5-7.6 и ~1.9-3.3 раз для участков сканирования  $50 \times 50$  и  $5 \times 5$  мкм соответственно, указывая на значительную неоднородность рельефа поверхности бо́льшей площади сканирования.

Коэффициент асимметрии  $R_{sk}$ , представляющий фрагментарные островковые структуры на пленке, характеризует несимметричность их распределения, то есть меру скошенности поверхности зерен, из которых сформирован слой. Положительные значения коэффициента асимметрии  $R_{sk}$  поверхности пленок CdPbS, рассчитанные для типичных полей сканирования  $50 \times 50$  и  $5 \times 5$  мкм, свидетельствуют о наличии более вытянутой правосторонней асимметрии максимальной ординаты зерен. В частности, коэффициенты асимметрии, равные 1.0-4.73(Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 2.19-4.32 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.51-4.58 (CdSO<sub>4</sub>), рассчитанные для области сканирования  $50 \times 50$  мкм, говорят о более сложном одновершинном распределении выступов в трехмерном пространстве и наличии крупных зерен. Причем максимальное значение  $R_{sk}$  характерно для пленок CdPbS, химическое осаждение которых проведено при 0.06 моль/л соли кадмия в реакционной ванне независимо от ее аниона.

О появлении на поверхности пленки размером  $5 \times 5$  мкм равномерно распределенных выступающих островковых структур в виде "лепестков" говорит коэффициент асимметрии  $R_{sk}$  меньше единицы: 0.37-0.95 (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 0.31-0.78 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и 0.65-0.94 (CdSO<sub>4</sub>). Значения  $R_{sk}$ , равные 2.43, 1.13 и 1.06, для пленок CdPbS, осажденных в присутствии 0.04 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.02 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 0.06 моль/л CdSO<sub>4</sub> соответственно, могут свидетельствовать о неравномерном распределении кристаллитов относительно центра исследуемого участка. О левосторонней асимметрии слоев, полученных при содержании 0.08 моль/л соли кадмия в реакционной ванне, свидетельствуют отрицательные значения коэффициента асимметрии, -0.17 (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), -0.12 (CdSO<sub>4</sub>) и равные -0.09 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Одной из основных особенностей химического осаждения, протекающего в «мягких» неравновесных условиях, является приобретение системой высокой избыточной свободной энергии Гиббса, преобладающий вклад в которую вносит поверхностная составляющаяю Ее росту способствует физико-химическая природа сульфидной фазы, обладающей достаточно

большим поверхностным натяжением – 0.5-3.0 Дж/м<sup>2</sup> [74]. В подобных системах, способных обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, самопроизвольный характер протекающих процессов определяется их стремлением к уменьшению энергии Гиббса. В связи с этим система становится склонной к образованию диссипативных структур [41, 75, 76], то есть высокоупорядоченных самоорганизующихся образований, далеких от равновесия.

Важнейшей характеристикой диссипативных структур служит фрактальная размерность *D*. Поэтому для лучшего понимания формирования соединения, имеющего структурные неоднородности, необходим расчет фрактальной размерности, количественно оценивающей структуру поверхности пленки, степень заполнения пространства веществом, масштабную инвариантность и самоподобие формы, а также меру хаотичности структуры. Для определения фрактальной размерности тонкопленочных слоев CdPbS была проведена компьютерная обработка ACM изображений с использованием программы Gwyddion-2.55.

В настоящей работе для определения морфологической фрактальной размерности использовали метод подсчета кубов и метод триангуляции, основанные на описании формы трехмерного профиля поверхности с помощью геометрических «констант». Так, расчет значения  $D_c$  с помощью первого метода проводили путем разбивки профиля поверхности на кубы различных размеров с боковой гранью *a* и подсчета их числа, занятых кластерами. В случае метода триангуляции в качестве «константы» использовали треугольную призму.

Фрактальная размерность исследуемых пленок CdPbS, полученная с помощью метода подсчета кубов  $D_c$ , составила средние значения 2.41 $\pm$ 0.09 и 2.34 $\pm$ 0.07, а методом триангуляции  $D_t = 2.48 \pm 0.11$  и 2.42 $\pm 0.07$  для областей сканирования 50×50 и 5×5 мкм соответственно. Близкие значения фрактальной размерности были получены для поверхностей пленок Au, нанесенных посредством электролитического осаждения [77], пленок Ag, напыленных при низкой температуре [78], гальванических покрытий AuNi [79] пленок CuGaSe, SnS и CdS, полученных химическим осаждением [78, 79]. Эти значения  $D_c$  и  $D_t$  соответствуют фрактальным поверхностям, формирующимся посредством осаждения, и говорят об образовании развитой поверхности при использовании солей кадмия с любым анионом. Значения фрактальной размерности, рассчитанные разными методами, достаточно близки. Это можно объяснить тем, что между наблюдаемыми выступами на сканах (50×50 мкм) пленок CdPbS либо "лепестками" (5×5 мкм) АСМ изображений располагаются зерна, напоминающие кубы или треугольные призмы [80]. Интерпретация дробной размерности заключается в том, что исследуемая поверхность пленки трехкомпонентного соединения хотя и близка к двумерной (D = 2), но обладает также и некоторыми свойствами трехмерности, то есть характеризуется не только площадью, но и объемом. Согласно [81] показано, что рассматриваемые методы оценки фрактальной размерности методом триангуляции и дифференциальным методом подсчета кубов

дают удовлетворительные результаты, погрешность которых не превышает 5%. В нашем случае эта разница не превышает 2.1-4.7%, причем большее отклонение установлено для сканов размером 5×5 мкм.

В отличие от максимальной высоты профиля (перепада высоты) фрактальная размерность демонстрирует хорошую корреляцию с морфологией поверхности пленок и является, по мнению [82], оптимальным методом анализа состояния поверхности тонких пленок.

Согласно [83, 84] значения D применительно к механизму образования пленок являются следствием процесса, протекающего по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1. С учетом полученных результатов может быть предложен следующий механизм зародышеобразования и роста пленок при химическом осаждении трехкомпонентных пленок CdPbS. Первичные кластеры, сформированные в объеме реакционной смеси, закрепляются на неоднородной поверхности подложки из кварцевого стекла и постепенно покрывают всю ее поверхность. Далее идет процесс их укрупнения за счет присоединения новых частиц из раствора. Совершая броуновское движение в объеме реактора, реакционные частицы с определенной вероятностью (в данном случае близкой к 1) сталкиваются и затем агрегируют с образовавшимися на подложке кластерными образованиями. В качестве частиц, формирующих пленку, могут выступать не только свободные ионы кадмия, свинца и сульфид-ионы, но и промежуточные реакционные комплексы этих металлов с тиомочевиной. В результате поверхность подложки постепенно покрывается кластерными образованиями более высокой масштабной иерархии, в частности в виде выступов или "лепестков" в трехмерном пространстве. Таким образом, формируется сплошной слой, на котором возможно зарождение новых кристаллитов за счет осаждения (адсорбции) микрочастиц из раствора. Процесс в целом имеет выраженный самоорганизующийся характер.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что фрактальная размерность ACM-изображений поверхности трехкомпонентных соединений CdPbS может являться мерой для численной оценки эволюции ее морфологии в процессе химического осаждения при изменении концентрации и природы аниона соли кадмия. В отличие от среднеквадратичной шероховатости, снижение которой отражает лишь изменения рельефа, связанное с изменением исходной шероховатости поверхности, фрактальная размерность позволяет разделить стадии зарождения и роста тонкопленочных слоев. Поскольку морфологическая структура поверхностей пленок оказывает существенное влияние на их физические свойства, то величина фрактальной размерности может использоваться для количественного описания их изменений в процессе химического осаждения.

43

Таким образом, впервые проведено комплексное исследование топологии поверхности и фрактальный анализ поверхностей полупроводниковых трехкомпонентных слоев CdPbS, полученных химическим осаждением из водных растворов, открывающие широкие перспективы получения количественного критерия их зародышеобразования и роста.

#### 2.4 Элементный анализ пленок CdPbS

Важным является вопрос об элементном составе тонкопленочных слоев CdPbS и бинарного соединения, на основе которого они получены – сульфида свинца PbS.



Элементы, ат. %



Элементы, ат. %

ат. %

Точка	S	Cd	Pb	Точка	S	Cd	Pb	Точка	S	Cd	Pb
1	50.05	8.26	41.69	1	48.85	10.33	40.82	1	49.85	10.13	40.02
2	49.71	8.21	42.08	2	49.56	9.89	40.55	2	49.63	10.57	39.80
3	48.86	9.43	41.71	3	50.02	7.02	42.96	3	48.82	9.68	41.50
4	50.77	8.75	40.48	4	50.31	10.51	39.18	4	48.84	11.75	39.41
5	50.79	8.68	40.52	5	49.43	7.72	42.85	5	49.91	12.68	37.41
6	49.93	9.24	40.84	6	50.39	13.94	35.67	6	49.73	11.94	38.33
7	49.08	12.12	38.80	7	49.29	9.36	41.35	7	49.18	12.25	38.57
8	48.72	7.18	44.10	8	51.79	10.46	37.75	8	48.94	10.18	40.88
9	50.07	8.83	41.10	9	50.11	10.28	39.61	9	49.96	11.83	38.21
10	50.35	10.34	39.31	10	50.42	10.81	38.77	10	49.64	12.69	37.67
Среднее	49.83	9.10	41.06	Среднее	50.02	10.03	39.95	Среднее	49.45	11.37	39.18

Рисунок 2.12 – Электронно-микроскопические изображения поверхности с указанием областей, в которых выполнен энергодисперсионный анализ, и данные элементного анализа пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционных ванн, содержащих 0.01 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a), CdSO<sub>4</sub> (б), Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (в).

Для установления содержания основных элементов (Cd, Pb, S) в изучаемых пленках, полученных в присутствии 0.01-0.08 моль/л ацетата, нитрата или сульфата кадмия в реакционной ванне, был проведен локальный энергодисперсионный элементный микроанализ (EDX) по всей площади поверхности не менее чем в 10 точках. По данным EDX анализа индивидуальная пленка

PbS содержит  $50.3 \pm 0.4$  ат.% свинца и  $49.7 \pm 0.4$  ат.% серы, соответствуя сульфиду свинца PbS<sub>0.99</sub>. В качестве примера на рисунке 2.12 приведены результаты оценки состава пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционных ванн, содержащих 0.01 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (a), CdSO<sub>4</sub> (б) и Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (в), причем на электронно-микроскопических изображениях показаны области, в которых проводили анализ. Изменение содержания Cd, Pb и S в пленках CdPbS по данным EDX анализа в зависимости от природы аниона соли кадмия CdAn<sub>n</sub> (An<sup>-</sup> – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) при варьировании ее концентрации от 0.01 до 0.08 моль/л в реакционной ванне, приведено в Таблицах 2.4 и 2.5.

Таблица 2.4 – Элементный состав пленок CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной ванны, содержащей Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или CdSO<sub>4</sub>, установленный EDX анализом.

[CdAn ]		[Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[CdSO <sub>4</sub> ]				
MOIL/II			Элемен	г, ат.%				
WOJID/ JI	Cd	Pb	S	Cd	Pb	S		
0.01	9.1±1.1	41.1±6.2	49.8±7.5	10.0±1.5	40.0±5.9	50.0±7.5		
0.02	13.0±1.9	37.1±5.6	49.9±7.5	12.8±1.9	37.7±5.7	49.5±7.4		
0.04	14.8±2.2	35.7±5.4	49.5±7.4	13.7±2.1	37.0±5.6	49.3±7.4		
0.06	7.5±1.1	42.8±6.4	49.7±7.5	6.7±1.0	43.3±6.5	50.0±7.5		
0.08	4.1±0.6	45.2±6.8	50.7±7.6	4.5±0.7	45.3±6.8	50.2±7.5		

Таблица 2.5 – Элементный состав пленок CdPbS, осажденных на ситалловой и кварцевой подложках из реакционной ванны, содержащей Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, установленный EDX анализом.

		Ситалл		Кварц					
	Элемент, ат.%								
WOJIB/ JI	Cd	Pb	S	Cd	Pb	S			
0.01	4.2±0.6	45.7±6.9	50.1±7.5	11.4±1.7	39.2±5.9	49.4±7.4			
0.02	6.7±1.0	43.5±6.5	49.8±7.5	19.5±2.9	31.6±4.7	48.9±7.3			
0.04	7.2±1.1	43.0±6.5	49.8±7.5	16.8±2.9	34.2±5.1	49.0±7.3			
0.06	-	-	-	8.9±1.3	41.3±6.2	49.8±7.3			
0.08	5.3±0.8	44.4±6.7	50.3±7.6	4.4±0.7	45.3±6.8	50.3±7.5			

Вновь наблюдается немонотонное изменение содержание элементов в обсуждаемых в работе пленках. При этом сумма металлов (Cd + Pb) в пленках либо соответствует, либо незначительно преобладает над содержанием халькогена (S) в интервале концентраций от 0.01 до 0.06 моль/л любой соли кадмия в реакторе. При 0.08 моль/л CdAn<sub>n</sub> в реакционной ванне трехкомпонентные слои формируются из хорошо ограненных кристаллитов, покрывающих

поверхность подложек, в которых присутствует избыток серы 50.2, 50.7 и 50.3 ат.% на кварце и 50.3 ат.% на ситалле, соответственно. В этом случае соотношение между суммой металлов и серой близко к 1. Формульный состав синтезированных в работе слоев в зависимости от содержания солей кадмия в реакционной ванне, исходя из данных EDX анализа, приведен в Таблице 2.6.

T	Габлица 2.6 – Ф	Оормульный состав пленов	к CdPbS в зависимости от	г содержания солей	кадмия в
p	еакционной вал	нне, установленный по дан	нным EDX анализа.		
	CdAn				

CdAn <sub>n</sub> , моль/л	$CdSO_4$	$Cd(NO_3)_2$	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
0.01	$Cd_{0.20}Pb_{0.80}S$	$Cd_{0.18}Pb_{0.82}S$	Cd <sub>0.23</sub> Pb <sub>0.78</sub> S <sub>0.99</sub>
0.02	$Cd_{0.25}Pb_{0.75}S_{0.99}$	$Cd_{0.26}Pb_{0.74}S$	$Cd_{0.39}Pb_{0.63}S_{0.98}$
0.04	$Cd_{0.26}Pb_{0.74}S_{0.99}$	$Cd_{0.30}Pb_{0.71}S_{0.99}$	$Cd_{0.34}Pb_{0.68}S_{0.98}$
0.06	$Cd_{0.14}Pb_{0.87}S$	$Cd_{0.15}Pb_{0.86}S_{0.99}$	$Cd_{0.18}Pb_{0.83}S$
0.08	$Cd_{0.09}Pb_{0.91}S$	Cd <sub>0.08</sub> Pb <sub>0.90</sub> S	Cd <sub>0.09</sub> Pb <sub>0.91</sub> S

Для выяснения влияния материала подложки на элементный состав пленок CdPbS использовали полукристаллический беспористый стеклокерамический ситалл CT-50-1 и аморфный изотропный кварц. Полученные усредненные результаты элементного анализа пленок CdPbS, осажденных на эти подложки из реакционных смесей с варьируемым содержанием ацетата Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> от 0.01 до 0.08 моль/л, на содержание свинца, кадмия и серы, приведены в Таблице 2.5. Во-первых, стоит отметить немонотонное изменение количества кадмия с повышением концентрации его соли в реакторе. Причем на ситалловых подложках в составе пленок содержится от 4.2. до 7.2 атм.% Cd, что меньше в ~2.3-2.9 раз, чем на кварцевой подложке, в которой кадмий изменяется в интервале от 4.3 до 19.5 ат.%. Это наглядно демонстрирует рисунок 2.13.

В трехкомпонентных пленках CdPbS, осажденных при варьировании концентрации ацетата кадмия в реакционной смеси, практически сохраняется катионно-анионная стехиометрия. Отношение между суммарным содержанием металлов (Cd+Pb) и серы S близко к 1 и на ситалле, и на кварцевом стекле. Во-вторых, внимания заслуживает пленка, полученная при концентрации 0.08 моль/л ацетата кадмия, в состав которой независимо от природы подложки содержится малое количество кадмия 5.3 и 4.3 ат.%. Результаты элементного анализа на содержание свинца, кадмия и серы, позволяют заключить, что природа материала подложки, в частности, химический состав и микрорельеф поверхности подложек оказывают значительное влияние на состав пленок. Анализ полученных результатов позволяют высказать предположение

о том, что поликристаллическая поверхность ситалла предпочтительна для зародышеобразования и роста кристаллической фазы PbS, а аморфная поверхность кварца привлекательна аморфной фазе CdS.



Рисунок 2.13 – Зависимость долевой концентрации кадмия в пленках CdPbS, осажденных из реакционных ванн, содержащих Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (1, 4), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2) и CdSO<sub>4</sub> (3). В качестве подложки использован кварц (1-3) и ситалл (4).

Зависимость содержания кадмия в пленках CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной ванны, содержащей CdSO<sub>4</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, по данным EDX анализа позволяют заключить, что концентрация соли кадмия в составе реакционной смеси оказывает определяющее влияние на состав пленок. Максимальная долевая концентрация кадмия в разрушенных зернах с неровными краями составила 0.26, 0.30 и 0.34 (см. Таблицу 2.6). Дальнейшее повышение концентрации соли кадмия в реакторе до 0.08 моль/л приводит к снижению содержания этого металла до 0.09, 0.08 и 0.09, соответственно. То есть при 0.08 моль/л соли кадмия CdAn<sub>n</sub> в реакционной ванне независимо от природы аниона происходит стабилизация состава по кадмию тонкопленочных слоев CdPbS, составляя ~0.09 отн.ед.

#### 2.5 Оже-спектроскопия

Пристальное внимание к поверхности полупроводниковых трехкомпонентных соединений CdPbS связано с их уникальными свойствами, которые, с одной стороны, в сильной степени влияют на характеристики самого твердого тела, а с другой – могут быть использованы для создания оптоэлектронных приборов и устройств нового поколения.

Оже-спектроскопия обладает высокой чувствительностью при проведении элементного анализа приповерхностной области, быстротой получения информации и возможностью обнаружения всех элементов. Кроме того, дает не только надежную количественную информацию о составе приповерхностного слоя, но и сведения о межатомных взаимодействиях и химических связях, а также определяет профили концентрации элементов по глубине в тонких пленках, получаемые путем непрерывной регистрации элементного состава в ходе анализа [85].

Поэтому для более детального изучения элементного состава осажденных пленок CdPbS как в приповерхностных слоях, так и на некоторой глубине был использован метод Ожеэлектронной спектроскопии (ОЭС).

Количественный анализ обсуждаемым методом основан на зависимости интенсивности Оже-электронных линий от концентрации элемента в поверхностном слое образца, для определения которой в многокомпонентном образце используют интенсивности Ожеэлектронных известные справочной литературы значения факторов линий И ИЗ чувствительности, учитывающих различие сечений ионизации для разных электронных оболочек и их зависимость от энергии первичных электронов. Существует и другой прием определения относительных атомных концентраций элементов, входящих в состав сложных соединений, который базируется на измерении интенсивностей остовных линий элементов в исследуемом образце и сравнении их с интенсивностями пиков Оже-спектров более простых соединений с идентичной матрицей и известными концентрациями в них атомов исследуемых элементов. Этот прием, на наш взгляд, позволит достаточно точно определить различие между исследуемыми образцами с учетом возможных погрешностей анализа.

Поэтому в настоящей работе для обрабоки профилей распределения атомов по глубине образцов CdPbS и оценки их состава предварительно были записаны обзорные OЭC-спектры бинарных соединений PbS и CdS, химически осажденных из аммиачно-цитратных реакционных ванн, предназначенных для получения исследуемых трехкомпонентных слоев, за исключением соли кадмия либо свинца соответственно.

Обзорные ОЭС-спектры и микроизображения пленок PbS (a) и CdS (б) приведены на рисунке 2.14. Оже-электронной спектроскопией на поверхности пленочных образцов PbS, CdS, были обнаружены атомы кислорода и углерода: наличие атомов кислорода связано с его асорбцией при контакте с воздушной атмосферой и окислением поверхности, а присутствие атомов углерода обусловлено поверхностными загрязнениями. Удаление естественных углеродных загрязнений и окисленного слоя осуществляли травлением ионами аргона в течение 1 минуты с использованием режима "Zolar-rotation". После этой операции на обзорных ОЭС-спектрах слоев сульфидов свинца и кадмия после ионного травления поверхности атомы углерода и кислорода, предел обнаружения которых составляет 1 ат.%, не наблюдаются.



Рисунок 2.14 – Обзорные ОЭС-спектры и микроизображения пленок PbS (а) и CdS (б), химически осажденных из аммиачно-цитратной реакционной ванны при исключении из нее соли кадмия (а) или свинца (б).

Полученные оже-спектры пленок сульфидов свинца и кадмия использованы для последующей обрабоки профилей распределения атомов по глубине образцов CdPbS и оценки их состава. Пересчет интенсивностей Оже-пиков в концентрации проводили, используя модель гомогенного распределения элементов в анализируемом слое с учетом относительных факторов обратной элементной чувствительности. Этот метод обработки и пересчета интенсивности Оже-пиков в концентрации при наличии стандартных образцов сульфидов свинца и кадмия позволил определить состав всех трехкомпонентных слоев CdPbS с погрешностью, не превышающей 10 отн.%.

Первым объектом исследования была выбрана пленка CdPbS, полученная из реакционной ванны с минимальным содержанием соли кадмия – 0.01 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. На рисунке 2.15 показаны дифференцированные OЭC-спектры поверхности пленки CdPbS до травления (а) и на глубине 30 нм (после 6 мин ионного травления) (б), дающие наглядную картину характерных энергетических областей состояния исследуемых атомов.

На Оже-спектрах поверхности пленки CdPbS, содержащей 0.01 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (см. рисунок 2.15*a*), обнаружены пики, отвечающие энергетическому состоянию атомов серы (152, 2117 эВ), кадмия (376, 382 эВ), согласующиеся с литературными сведениями [86]. Однако на Оже-спектре поверхности отсутствуют пики, ответственные за атомы свинца в характерных энергетических областях (90-94, дуплет 249 и 267 и 2186 эВ).



Рисунок 2.15 – Фрагменты дифференцированных Оже-спектров поверхностного слоя (а) и на глубине 30 нм после ионного травления (б) пленки CdPbS, осажденной из реакционной ванны, содержащей 0.01 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Как и в бинарной пленке сульфида свинца на дифференцированных Оже-спектрах обсуждаемого пленочного образца CdPbS после травления (см. рисунок 2.15 б) отчетливо видны пики свинца. Узкий пик наблюдается в низкоэнергетической области 90-94 эВ, относительно слабый – в области средних энергий (249 и 267 эВ) и более широкий обнаружен в высокоэнергетической области (2186 эВ) [87, 88]. При этом высота линий кадмия после травления несколько уменьшилась (см. рисунок 2.15 б), а соотношение интенсивностей пиков, ответственных за присутствие атомов Cd и S, сохранилось. Таким образом, на глубине ~30 нм обсуждаемая пленка CdPbS состоит преимущественно из свинца (48±5 ат.%), кадмия (2±1 ат.%) и серы (50±5 ат.%). Ее формульный состав может быть записан как Cd<sub>0.04</sub>Pb<sub>0.96</sub>S, что существенно меньше ее состава Cd<sub>0.23</sub>Pb<sub>0.78</sub>S<sub>0.99</sub>, определенного EDX анализом.

Рассмотрим Оже-спектры до ионного травления поверхности пленок CdPbS, полученных химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной смеси, заменив ацетат

Сd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> на нитрат Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> используя две концентрации 0.01 или 0.04 моль/л, которые приведены на рисунке 2.16 а, б. На Оже-спектрах поверхности этих пленок обнаружены пики, отвечающие энергетическому состоянию атомов углерода (272 эВ) и кислорода (503 эВ). Для удаления слоя, содержащего кислород и углеродные загрязнения, а также исследования химического состава по толщине обсуждаемых пленок проведено ионное послойное травление поверхностного слоя, позволившее получить концентрационные профили распределения основных элементов (Cd, Pb, S) (см. рисунок 2.16 в, г). Атомы углерода и кислорода в пределах обнаружения (около 1 ат.%) после 1-1.5 минут ионного травления (на глубине ~6-8 нм) отсутствуют, а на Оже-спектрах исследуемых пленок после травления зафиксированы пики, отвечающие энергетическому состоянию основных элементов (Cd, Pb, S). Проведенное ионное послойное травление поверхностного слоя позволило получить концентрационные профили распределения а также исследуемых пленок после травления зафиксированы пики, отвечающие энергетическому состоянию основных элементов (Cd, Pb, S). Проведенное ионное послойное травление поверхностного слоя позволило получить концентрационные профили распределения и рисунке 2.16 д, е.

Характерной особенностью профилей распределения основных элементов является наличие участка с максимальным содержанием кадмия, распространяющегося до глубины примерно 3 нм (0.01 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и 6 нм (0.04 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) при полном отсутствии свинца. Затем начинается резкое снижение содержания кадмия с одновременным повышением концентрации свинца в пленках. Сравнение экспериментальных профилей распределения элементов показывает, что в обоих исследованных случаях концентрационный профиль состоит из области, содержащей высокую концентрацию кадмия, расположенную вблизи поверхности пленки, и области, когда содержание атомов (Cd, Pb, S) выходит на "плато" примерно через 4-5 минут, то есть на глубине 26-30 нм от поверхности. Установленная на этой глубине концентрация атомов кадмия в тонкой пленке CdPbS, полученной в присутствии 0.01 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (см. рисунок 2.16 д) равна 4 ат.%, а при 0.04 моль/л составляет 8 ат.% (см. рисунок  $(\sim 50 \text{ ат.%})$ .



Рисунок 2.16 – Дифференциальные обзорные ОЭС-спектры пленок CdPbS, осажденных при содержании 0.01 и 0.04 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, полученных с поверхности до (а, б) и после (в, г) ионного травления, ОЭС-профили распределения атомов по глубине (д, е), а также их микроизображения (ж, з).

Формульные составы исследуемых пленок имеют вид  $Cd_{0.08}Pb_{0.92}S$  и  $Cd_{0.16}Pb_{0.84}S$ , а установленные энергодисперсионным анализом –  $Cd_{0.18}Pb_{0.82}S$  и  $Cd_{0.30}Pb_{0.71}S_{0.99}$ . Это различие

объясняется тем, что Оже-спектроскопия определяет состав пленки только в приповерхностных слоях, а EDX анализ – локально по всей толщине слоя. То есть EDX анализ определяет присутствие кадмия не только в самих кристаллитах, но и в виде вкраплений на поверхности кристаллитов, наблюдаемых на микроизображениях (см. рисунок 2.16 ж, з), а также за счет образования аморфной фазы CdS на начальной стадии химического осаждения [51, 89].

В более широком интервале концентраций (от 0.01 до 0.08 моль/л) проведено исследование количественного распределения элементов в приповерхностных слоях трехкомпонентных пленок CdPbS, синтезированных из аммиачно-цитратной реакционной ванны в присутствии сульфата кадмия CdSO<sub>4</sub>. Идентификация атомов (Cd, Pb, S) с помощью спектроскопии основных уровней, представленная в виде концентрационных профилей их распределения по глубине, продемонстрирована на рисунке 2.17.

Помимо основных элементов в пленках, как уже отмечалось выше, на поверхности исследуемых образцов отсутствует свинец, но обнаружены углерод С и кислород О, которые исчезают после 15-секундного ионного травления пленок. Обращает на себя внимание индукционный период (25-60 с) существования максимального содержания кадмия, соответствующий минимальному содержанию свинца в пленках CdPbS, полученных при 0.01, 0.02 и 0.04 моль/л CdSO<sub>4</sub>. Затем происходит резкое снижение количества кадмия от ~48-50 до  $3.7\pm0.3$  (0.01 моль/л),  $5.3\pm0.2$  (0.02 моль/л) и  $7.6\pm0.2$  (0.04 моль/л) ат.%, сопровождающееся ростом содержания свинца до  $46.1\pm0.4$ ,  $44.3\pm0.2$ ,  $42.0\pm0.2$  ат.% соответственно, и, наконец, к 4-5 мин концентрационные кривые достигают насыщения.

На концентрационных профилях распределения атомов по глубине трехкомпонентных соединений CdPbS, полученных при более высоких концентрациях сульфата кадмия (0.06 и 0.08 моль/л) в реакционной ванне, на поверхности образцов содержится примерно 25 и 1 ат.% кадмия, а также 2 и 19 ат.% свинца, достаточно быстро достигается насыщение по кадмию при  $7.9\pm0.4$  ат.%, а по свинцу – (41.7-41.8)  $\pm0.5$  ат.%. Причем чем больше содержание соли кадмия в реакционной ванне, тем быстрее достигается насыщение по концентрации металлов. Так, при ионном травлении пленки, полученной при максимальной концентрации сульфата кадмия в реакционной ванне, этот момент наступает уже через 15 с, в то время как при 0.06 моль/л к 4-5-ой минуте. На основе полученных результатов по Оже-спектроскопии можно записать формульный состав соединений в виде Cd<sub>0.08</sub>Pb<sub>0.92</sub>S, Cd<sub>0.11</sub>Pb<sub>0.89</sub>S, Cd<sub>0.15</sub>Pb<sub>0.84</sub>S, Cd<sub>0.16</sub>Pb<sub>0.83</sub>S<sub>1.01</sub>.



Рисунок 2.17 – Профили распределения атомов по глубине трехкомпонентных соединений CdPbS, полученных химическим осаждением на кварце из аммиачно-цитратной реакционной ванны при концентрациях CdSO<sub>4</sub>, моль/л: 0.01 (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г) и 0.08 (д).

Для сравнения на рисунке 2.18 приведены зависимости изменения содержания кадмия в пленках CdPbS, аттестованных Оже-спектроскопией (1) и энергодисперсионным анализом (2), от концентрации сульфата кадмия в аммиачно-цитратной реакционной ванне.

Эти зависимости демонстрируют значительное превышение содержания кадмия, установленное EDX анализом по сравнению с Оже-спектроскопией (в ~2-2.7 раз) в пленках CdPbS, синтезированных из аммиачно-цитратной реакционной смеси с содержанием 0.01-0.04 моль/л CdSO4. EDX анализом определяется количество кадмия в исследуемых пленках по всей толщине, поэтому в ее состав входит не только содержание кадмия в зернах и

54

межзеренном пространстве приповерхностного слоя, но и аморфная фаза CdS на поверхности подложки, визуально наблюдаемая на начальной стадии химического осаждения [51, 89].



Рисунок 2.18 – Зависимости изменения содержания кадмия в пленках CdPbS, аттестованных Оже-спектроскопией (1) энергодисперсионным анализом (2), от концентрации сульфата кадмия в аммиачно-цитратной реакционной ванне.

В присутствии 0.06 моль/л CdSO<sub>4</sub> обоими методами в синтезированном слое установлено близкое долевое содержание кадмия (0.14-0.15 отн.ед.). Можно предположить, что различие содержания кадмия в пленке CdPbS, осаждение которой проведено при концентрации 0.08 моль/л CdSO<sub>4</sub> в реакторе, связано с образованием на поверхности слоя точечных включений сульфида кадмия, которые не попали вполе зрения энергодисперсионного анализа, поскольку EDX анализ проводится тоже локально.

#### Выводы по главе 2

1. Путем совместного химического осаждения сульфидов PbS и CdS из аммиачноцитратной реакционной смеси при варьировании концентрации солей кадмия (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>) от 0.01 до 0.08 моль/л получены светло-серые пленки тройных соединений CdPbS с хорошей адгезией как к кварцевой, так и ситалловой подложкам. Показано, что, несмотря на идентичный характер зависимости толщины пленок от концентрации соли кадмия в реакторе и превращения солей металлов в твердую фазу CdPbS на поверхности подложки, толщина пленки зависит от аниона соли кадмия. Установлено, что формирование пленок CdPbS на ситалловой и кварцевой подложках имеет свои особенности, связанные с микрорельефом подложки. Зависимость содержания кадмия в CdPbS, осажденных на кварцевые подложки из реакционной ванны в присутствии различных солей кадмия, по данным EDX анализа позволяют заключить, что концентрация соли кадмия в составе реакционной смеси, а также природа ее анионной компоненты оказывают определяющее влияние на элементный состав пленок.

2. Результаты проведенного анализа микроизображений пленок CdPbS демонстрируют сложную эволюцию микроструктуры. Поликристаллическая структура слоя превращается в кристаллиты со сглаженными гранями, затем в плоские образования с неровными краями. При равенстве в системе концентраций солей свинца и кадмия на подложках начинаются процессы кристаллизации с формированием хорошо ограненных кристаллитов.

3. Впервые методом атомно-силовой микроскопии выявлена масштабная иерархия частиц пленок CdPbS, а проведенная количественная оценка фрактальной размерности позволила сделать вывод о преимущественном формировании пленок по механизму агрегации кластерчастица (Diffusion Limited Aggregation – DLA).

4. Оже-спектроскопией построены профили концентрационного распределения химических элементов (Cd, Pb, S, C, O) и выявлено их неравномерное распределение как по поверхности, так по глубине слоев (до ~30 нм), зависящее от концентарции и аниона соли кадмия.

5. EDX анализом установлено превышение содержания кадмия в пленках CdPbS по сравнению с его количеством, оцененным Оже-спектроскопией, связанное с образованием аморфной фазы CdS, визуально наблюдаемой на начальной стадии процесса химического осаждения, а также ее включением в межкристаллитные промежутки.

6. По степени обогащения кадмием трехкомпонентных слоев CdPbS использованные соли можно расположить в ряд: Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> > Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > CdSO<sub>4</sub>.

#### Глава 3 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КР СПЕКТРОСКОПИЯ

Уникальность функциональных свойств пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S во многом определяется их реальной кристаллической структурой, под которой в настоящее время понимается нарушение идеального кристаллического порядка из-за наличия точечных, протяженных и объемных дефектов, преципитации примесных атомов, наличия границ зерен, остаточных макро- и микродеформаций, кристаллографической текстуры. Различие кристаллического порядка и состава обсуждаемых твердых растворов определяет многообразие свойств этого класса полупроводниковых соединений.

С точки зрения потенциального применения заслуживают внимания исследования физических свойств сублимированных фотопроводящих пленок CdS при добавлении сульфида свинца, позволившего увеличить быстродействие пленок и их стойкость к деградации, а также обнаружить поверхностный вторично-ионный фотоэффект [90 – 94]. Об электрофизических характеристиках фоточувствительных полупроводников и структур "полупроводник – органическое покрытие", люминесцентных свойствах кристаллитов в результате распада пересыщенного твердого раствора PbS-CdS, плазменном резонансе носителей заряда в пленках CdS-PbS в области прозрачности атмосферы сообщается в [95 – 98]. Детальное изучение закономерностей фотоэмиссии ионов в монокристаллических полупроводниках и композитных полупроводниковых гетероструктурах выполнено в [99]. К сожалению, исследование функциональных свойств пленок пересыщенных твердых растворов в системе PbS-CdS с разным составом и морфологией, как правило, не сопровождается авторами детальным изучением кристаллической структуры и установлением связи с их функциональными свойствами [90-99].

В публикациях [4, 29, 32, 34, 35, 38, 39, 100] наряду с исследованием физических и функциональных свойств, включающих термоэффект, оптические, электрические, диэлектрические, фотоэлектрические и фотоэлектрохимические свойства в разной мере оценены структурные параметры решеток пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Типичный расчет, включающий оценку периода элементарной ячейки, микродеформаций в объеме слоя, размера зерен и коэффициента текстуры, приведен авторами [39, 100], а данные о плотности дислокаций в [4, 32, 101]. Некоторые исследователи ограничиваются определением только периода кристаллической решетки [29], параметра и текстурированности [35], изменения ориентации и размера зерен [34, 38], лишь по рефлексам (111) и (200) [100] или только по одному рефлексу (220). В работе [29] вывод о преимущественной ориентации кристаллитов, формирующих обсуждаемые слои, базируется на визуальном сравнении рефлексов дифракционных спектров.

Однако специальных работ по количественному уточнению параметров кристаллической решетки не проводилось, поэтому в некоторых случаях, утверждения о том, что объекты (Cd<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>S [32], Cd<sub>0.4</sub>Pb<sub>0.6</sub>S [4], Cd<sub>0.825</sub>Pb<sub>0.175</sub>S [70], Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S (0 < x < 1) [29, 31, 34, 54, 102, 103]) имеют структуру *B*1, а не *B*3 показывают ошибочность этого мнения.

К.Е. Suryavanshia с соавторами [54] при исследовании кристаллической структуры в интервале углов 20 от 20 до 90 градусов, базируясь на публикациях, в которых исследованы двухфазные композиты (CdS)<sub>x</sub> - (PbS)<sub>1-x</sub> с  $0.2 \le x \le 0.8$  [102] и соединения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с x от 0 до 0.2 [103], а также эволюции кубической структуры, связанной с уменьшением интенсивности отражения от плоскости (002) и увеличением интенсивности отражения от плоскости (111), рассчитав межплоскостные расстояния, сделали заключение об образовании тонких пленок неограниченных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с x от 0 до 1. На наш взгляд, ссылка на работы [102, 103], не корректна. В первом случае авторы обращаются к рентгеноструктурному анализу двухфазных композитов, а во втором анализируются рентгенограммы, на которых помимо пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S ( $0 \le x \le 0.2$ ) присутствует как кубический, так и гексагональный CdS, кубические CdO и PbS, а также тетрагональная структура PbO и PbO<sub>2</sub> и дополнительные рефлексы элементарных элементов Cd и Pb.

Ключевым параметром, практически определяющим основные физические и функциональные свойства синтезированных пленок в системе CdS-PbS, наряду с морфологией является их структурное состояние, то есть тип кристаллической решетки, размер зерен, дефектность, внутренние микродеформации, плотность дислокаций. Исследователи же в основном ограничиваются определением размеров кристаллитов из уширения отдельных линий рентгеновского рассеяния, игнорируя возможный вклад от остальных структурных параметров.

Рентгеновская дифракция является традиционным методом исследования полупроводниковых соединений. Однако, как правило, при изучении пленок она использовалась исследователями полупроводниковых соединений в системе CdS-PbS лишь для определения фазового состава, типа решетки и размеров элементарной ячейки. Применительно к пленкам, к сожалению, из-за их малой толщины структурное состояние анализируется по одному - трем ближним рентгеновским рефлексам [4, 32, 34, 35, 38, 39, 64, 100 – 103], что значительно понижает информативность и достоверность выводов. В настоящее время благодаря разработке компьютерных программ изменилась методика анализа рентгеновских данных, значительно возросли возможности для выявления особенностей внутреннего состояния зерна, его размера, формы и ориентации в объеме вещества. При обработке экспериментальных данных используется полнопрофильный анализ рентгенограмм. Так, анализ профиля рентгеновского дифракционного пикового профиля (XDPPA) является мощной альтернативой просвечивающей трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) для описания микроструктуры

кристаллических материалов. Кроме того, рентгеновская дифракция дополняет данные TEM, поскольку параметры, предоставляемые двумя разными способами, никогда не идентичны и, таким образом, позволяют более детально понимать микроструктуру полупроводникового соединения.

Именно поэтому в настоящей работе нами впервые изучен комплекс структурного состояния пленок CdPbS, используя всю область углов рассеяния (профиль рентгенограммы), что на порядок повысило точность и надежность выводов. Для этого была предпринята попытка выявить все возможные структурные особенности синтезируемых пленок с использованием современных компьютерных методов моделирования, основываясь на экспериментальных данных полных рентгенограмм, в частности, полнопрофильном методе анализа Ритвелда [18] с помощью программного комплекса FullProf [19]. Процедура определения и уточнения характеристик кристаллической структуры была отработана на рентгеновских исследованиях пленок твердых растворов в системе CdS-PbS, осажденных на ситалловую подложку. Далее она применена для изучения влияния материала подложки на структурные особенности формирования обсуждаемых пленок, сконденсированных на поверхность кварцевой подложки при использовании различных анионов соли кадмия (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>).

# 3.1 Влияние природы подложки на структурные особенности формирования пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S из реакционной ванны, содержащей ацетат кадмия

С развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров устройств актуальной помимо функциональных характеристик твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  (фотопроводимость, сенсорные свойства) становится проблема их механических и физических характеристик, обеспечивающих стабильность нанесенных слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  на различные подложки.

Неравновесность процесса химического осаждения слоев Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S [14], возникающие структурные изменения при замещении свинца кадмием в кристаллической решетке PbS [56], различная химическая природа материалов и несоответствие сопрягаемых решеток подложки и пленки [104] могут приводить к появлению микродеформаций и высоких напряжений в объеме тонкопленочных структур. Поэтому задачи по исследованию степени дефектности и напряжений, возникающих в материале при замещении с образованием твердых растворов, остаются очень актуальными.

В литературе представлено большое количество работ, выполненных различными авторами, в которых обсуждается влияние условий химического осаждения [10, 34, 35, 105 – 107],

на морфологию, состав, структуру и полупроводниковые свойства тонкопленочных слоев Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Однако во всех этих работах исследователи ограничиваются поверхностной оценкой структурных изменений с низкой точностью расчета. Наибольший интерес представляет работа [14], в которой на примере диэлектрических и полупроводниковых подложек рассматривается возникновение и расчет механических напряжений на межфазной границе "пленка - подложка", представляющих опасность при практическом применении синтезированных соединений в устройствах различного назначения. Причем в упомянутых работах в составе реакционных смесей для получения обсуждаемых пленок исследователи использовали соли свинца и кадмия с различной анионной составляющей, что не позволило установить причину возникших микродеформаций, анизотропии деформационных искажений, приводящих к появлению в них дислокаций. Поэтому для обеспечения однородности анионного фона при исследовании влияния природы подложки на структурные особенности формирования пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  химическое осаждение было проведено из реакционных ванн, содержащих одноименные соли свинца и кадмия, в частности, уксуснокислые соли обоих металлов, а химическое осаждение тонкопленочных слоев проводили на ситалловые и кварцевые подложки. Для получения достоверных сведений о степени дефектности материала проведен комплексный анализ экспериментальных рентгенограмм с привлечением полнопрофильного метода анализа Ритвелда и программного комплекса FullProf.

## 3.1.1 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на ситалловые подложки

Осаждение пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  проводили на ситалловые подложки из водных растворов, содержащих 0.04 моль/л ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ , 0.3 моль/л цитрата натрия  $Na_3C_6H_5O_7$ , 4.5 моль/л гидроксида аммония  $NH_4OH$  и 0.58 моль/л тиомочевины  $(NH_2)_2CS$ . Концентрацию ацетата кадмия  $Cd(CH_3COO)_2$  варьировали в интервале от 0.01 до 0.10 моль/л. Основными лигандами для металлов, обеспечивающими регулирование скорости их осаждения, выступали цитрат-ионы для свинца и аммиак для кадмия. Пленку бинарного сульфида PbS получали исключением из реакционной ванны соли кадмия. Химическое осаждение проводили при 353 К в течение 120 мин.

Набор интенсивных присутствующих на рентгенограммах дифракционных отражений, наблюдаемых на рисунке 3.1, характерен для кубической гранецентрированной решетки (ГЦК) типа NaCl (B1, пр. гр.  $Fm\overline{3}m$ ). Все они имеют выраженную форму, близкую к гауссовой или лоренцевой, и достаточно небольшую ширину рефлексов, то есть можно констатировать, что практически все изучаемые трехкомпонентные слои являются поликристаллическими. Наряду с

этими рефлексами наблюдаются также дополнительные рефлексы, которые относятся к тетрагональной фазе TiO<sub>2</sub>. Это обусловлено тем, что обсуждаемая пленка CdPbS сконденсирована на подложке из ситалла, в состав которого входит оксид титана TiO<sub>2</sub>. Отметим, что на рентгенограммах, кроме этого набора дифракционных отражений от двух фаз (основной и подложки) других рефлексов не наблюдается.



Рисунок 3.1 – Рентгенограммы трехкомпонентных пленок CdPbS, полученных совместным осаждением сульфидов свинца и кадмия при T = 353 К в течение 120 минут из реакционной смеси, содержащей 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 4.5 мол/л NH<sub>4</sub>OH, 0.3 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 0.58 моль/л N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS. Во вставке показано изменение постоянной кристаллической ячейки в зависимости от концентрации ацетата кадмия в реакторе.

С другой стороны, положения рефлексов основной ГЦК фазы пленок, полученных химическим осаждением при повышении концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне, смещаются в область дальних углов на рентгенограммах, что хорошо видно на рисунке 3.2. Смещение углового положения дифракционных отражений (220) с изменением концентрации ацетата кадмия соответствует изменению параметра кристаллической решетки пленок. Таким образом, два установленных факта – отсутствие дополнительных рефлексов и изменение параметров кристаллической решетки, позволяют говорить об образовании на поверхности ситалла только трехкомпонентных слоев CdPbS с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой.



Рисунок 3.2 – Дифракционные отражения рефлекса (220) слоев CdPbS, полученных осаждением из реакционной смеси, содержащей 0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.08 (4) моль/л ацетата кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

При дальнейшем анализе рентгенограмм видно, что все рефлексы синтезированных пленок уширены по сравнению с эталонной шириной прибора. Для примера на рисунке 3.3 показан рефлекс (422) пленки CdPbS, осажденной из реакционной ванны, содержащей 0.01 моль/л ацетата кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, на котором это хорошо наблюдается.



Рисунок 3.3 – Экспериментальный (красные точки и огибающая линия) и эталонный (синяя линия) рефлексы (422) пленки CdPbS, осажденной из реакционной ванны, содержащей 0.01 моль/л ацетата кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Также отличаются экспериментальные интенсивности рефлексов пленок от интенсивностей порошкового образца. Наиболее заметны эти отличия при сравнении профилей рефлексов (111)<sub>В1</sub> и (200)<sub>В1</sub> на рентгенограмме пленки (экспериментальные данные) и профилей рефлексов порошкового образца 3.4). Интенсивность эталонного (см. рисунок экспериментального рефлекса (200)<sub>В1</sub> выше расчётного. Это обусловлено тем, что при осаждении может реализоваться объемное поликристаллическое состояние, в котором преобладает некоторое упорядочение (текстура) зерен перпендикулярно плоскости подложки. Соотношение интенсивностей рефлексов (111)<sub>*B*1</sub> и (200)<sub>*B*1</sub> показывает, что в пленках реализовалась частичная ориентировка зерен преимущественно кристаллографической плоскостью [200].



Рисунок 3.4 – Фрагмент экспериментальной рентгенограммы (рефлексы (111) и (200)) трехкомпонентной пленки CdPbS, полученной из реакционной ванны, содержащей 0.01 моль/л ацетата кадмия, (красные кружки) и порошкового образца-эталона (синяя линия).

Все эти наблюдаемые особенности были учтены при обработке экспериментальных данных в компьютерной программе FullProf [19], которая была использована при отработке методики анализа рентгенограмм синтезированных пленок. Однако оказалось, что наблюдается еще одна особенность в уширении рефлексов, зависящая от индексов отражающих плоскостей (см. рисунок 3.5).



Рисунок 3.5 – Зависимость ширины эталонного образца – h<sub>w</sub> (синяя линия) и трехкомпонентной пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученной из реакционной ванны, содержащей 0.01 моль/л ацетата кадмия (красные кружки), от угла рассеяния рентгеновских лучей.

Как видно на рисунка 3.5, ширина рефлексов от угла рассеяния не описывается монотонной зависимостью, то есть можно говорить об анизотропии уширения дифракционных отражений. Подобное поведение предусмотрено при описании эксперимента в используемой

нами программе, поэтому при анализе профиля экспериментальных рентгенограмм исследуемых пленок учтена еще и анизотропия рефлексов.

Таким образом, учитывая все особенности рентгеновской дифракции синтезированных пленок в системе CdS-PbS и возможностей компьютерного анализа профиля рентгенограмм, нами предложена методика определения их структурных параметров при обработке их рентгенограмм (см. рисунок 3.6).

На рисунке 3.6 видна хорошая сходимость экспериментальных данных с расчетом, выполненным по программе FullProf, и учетом всех индивидуальных особенностей структурного состояния трехкомпонентных пленок CdPbS, полученных из реакционной ванны с различным содержанием Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (модели решетки типа NaCl, параметров кристаллической решетки, анизотропного уширения рефлексов, преимущественной ориентировки части зерен). Расчет проводили, учитывая присутствие на рентгенограмме дополнительных рефлексов фазы диоксида титана TiO<sub>2</sub>, входящего в состав ситалла. При этом следует отметить тот факт, что в программе заложен алгоритм поправок на смещение нуля спектра, отклонение от плоскости рассеяния, учет угловой зависимости и другие поправки на аппаратурные погрешности при юстировке образца для прецизионного уточнения параметра решетки. В программе также учитывается, что часть зерен в объеме пленки может быть упорядочена, и ведется расчет процентов этой части. Уточненные характеристики кристаллической структуры трехкомпонентных пленок CdPbS приведены в Таблице 3.1.

Важнейшим параметром, определяющим многие свойства пленок, является химический состав, то есть концентрация атомов кадмия, вошедших в кристаллическую решетку PbS или заместивших в ней ионы свинца. К сожалению, из-за малой толщины синтезированных пленок и наличия текстурированности не удается определить концентрацию кадмия из интенсивностей рефлексов. Поэтому состав твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  был оценен по правилу Вегарда [108], согласно которому мольная доля кадмия определяется как

$$x = (a_{PbS} - a_{TP3})/(a_{PbS} - a_{CdS}),$$
 (3.1)

где *a*<sub>PbS</sub>, *a*<sub>CdS</sub>, *a*<sub>TP3</sub> – параметры кристаллических решеток сульфида свинца, сульфида кадмия и твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S.



Рисунок 3.6 – Экспериментальные (точки) и расчетные (огибающая линия) рентгенограммы синтезированных на ситалловые подложки пленок CdPbS из реакционной смеси, содержащей Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, моль/л: 0.01 (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.08 (г). В нижней части рисунков приведена разность между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Штрихи – положения рефлексов, верхние соответствуют кристаллической структуре *B*1, нижние – TiO<sub>2</sub>, входящего в состав ситалла.

Однако правило Вегарда можно применять для расчета концентраций замещающих элементов в твердых растворах только при условии одинакового типа решетки индивидуальных фаз PbS и CdS. При нормальных условиях кристаллическая решетка CdS имеет кубическую B3 решетку с пр. гр.  $F4\bar{3}m$  вюрцита или гексагональную B4 с пр. гр.  $P6_{3}mc$  сфалерита, тогда как у PbS кристаллическая решетка типа B1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). В этих структурах катионы металлов имеют различное окружение ближайших анионов серы: тетраэдрическое в вюрците или сфалерите и октаэдрическое в кубической B1 структуре, что не позволяет использовать параметр кубического сфалерита CdS для определения концентрации атомов кадмия в составе трехкомпонентного соединения CdPbS. Однако в ряде работ [109 – 112] был синтезирован сульфид CdS с кубической решеткой B1 и определена его постоянная кристаллической решетки при атмосферном давлении и комнатной температуре –  $a_{CdS} = 0.546$  нм. Приведенное значение параметра кристаллической решетки в этой структуре, несмотря на имеющийся разброс данных,

65

согласуется с теоретическими оценками, проведенными нами при использовании эмпирического размера катионов  $Cd^{2+}$  в 6-кратном окружении в решетке *B*1 [113]. Именно это значение и было использовано при расчете концентрации кадмия в синтезированных нами пленках. Составы синтезированных пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , рассчитанные по правилу Вегарда при использовании параметров кристаллической решетки PbS (0.59343(1) нм) и CdS (0.546 нм) приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметр кристаллической решетки (*a*), содержание кадмия (*x*), доля зерен с преимущественной ориентацией пленок ( $T_{200}$ ), средние микродеформации ( $<\Delta d/d>$ ,), размер областей когерентного рассеяния (*D*) и плотность дислокаций ( $\rho$ ) в пленках твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных на ситалловых подложках.

пленка					
Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> , моль/л	0.01	0.02	0.04	0.08	0.10
a, HM	0.59242(1)	0.59187(1)	0.59094(1)	0.58951(1)	0.58918(1)
X	0.021	0.033	0.053	0.086	0.090
T <sub>(200)</sub> ,%	6	26.2	32.3	34.9	24.2
$<\Delta d/d>, \times 10^{-4}$	8.84	9.38	14.9	18.3	18.9
<i>D</i> , нм	227	232	302	300	324
ho, ×10 <sup>14</sup> m <sup>-2</sup>	0.09	0.12	0.15	0.18	0.19

Как видно из Таблицы 3.1, значения уточненных параметров кристаллической решетки обсуждаемых пленок показывает уменьшение их величины от 0.59343(1) до 0.59242(1), 0.59187(1), 0.59094(1), 0.58951(1) и 0.58918(1) нм с повышением концентрации ацетата кадмия в реакционно ванне. Так как радиус иона кадмия  $Cd^{2+}$  (0.097 нм) меньше размера иона свинца  $Pb^{2+}$ (0.119 нм), то это позволяет сделать вывод о реализации механизма замещения, а полученные результаты интерпретировать как образование твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Проведенный расчет позволил установить относительное содержание кадмия *х* в металлической подрешетке свинца с точностью ±0.001 Формульный состав полученных пленок твердых растворов можно записать как Cd<sub>0.021</sub>Pb<sub>0.979</sub>S, Cd<sub>0.033</sub>Pb<sub>0.967</sub>S, Cd<sub>0.053</sub>Pb<sub>0.947</sub>S, Cd<sub>0.086</sub>Pb<sub>0.914</sub>S, Cd0.09Pb0.91S. Сравнение приведенных составов твердых растворов с равновесной фазовой PbS-CdS [11] свидетельствует о диаграммой системы значительном пересыщении кристаллической решетки сульфида свинца по кадмию всех синтезированных при 353 К твердых растворов  $Cd_x Pb_{1-x}S$  (0 <  $x \le 0.09$ ).

Далее исследования были направлены на выяснение причины уширения дифракционных отражений. Известно, что основными причинами уширения рефлексов являются малый размер зерна (точнее области когерентного рассеяния) и микродеформации в объеме материала. Чаще всего уширение рефлекса связывают лишь с малым размером зерна или точнее с размером областей когерентного рассеяния (ОКР), оценивают их величину по формуле Селякова-Шерера

по уширению одного рефлекса. При этом не учитывается возможность дополнительного уширения из-за микродеформаций, фактически всегда присутствующих в объеме осажденных или напыленных на подложку пленок. Для определения природы уширения необходимо использовать весь набор дифракционных отражений на рентгенограмме. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений, выполненное методом Уильямсона-Холла [114], приведено на рисунке 3.7.



Рисунок 3.7 – Зависимость физического уширения рефлексов  $\beta \times \cos\theta$  от sin $\theta$  для пленки твердого раствора замещения Cd<sub>0.021</sub>Pb<sub>0.979</sub>S. Синяя пунктирная линия получена методом наименьших квадратов.

Как показано выше (глава 1) наклон этих зависимостей указывает на наличие деформаций в зернах, а отсекаемый отрезок на оси ординат (sin $\theta = 0$ ) дает их размер. Как видно из рисунка, наблюдается линейная зависимость  $\beta \times \cos\theta$  как функции от sin $\theta$ . Методом наименьших квадратов получена усредненная линия в используемых координатах. Она показывает, что уширение связано с обеими приведенными выше причинами. Однако наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости  $\beta \times \cos\theta = f(\sin\theta)$ , то есть присутствует анизотропия уширения рефлексов.

Для определения формы ОКР проведены две красные линии (см. рисунок 3.7) через семейство дифракционных отражений типов (111), (222), (333) (верхняя) и (200), (400) (нижняя), которые при аппроксимации sinθ к 0 сходятся в одной точке. Это отражает тот факт, что ОКР имеют изотропную форму и, следовательно, анизотропия уширения рефлексов связана лишь с микродеформациями. Поэтому при обработке экспериментальных рентгенограмм в процесс была включен эффект анизотропии микродеформаций вдоль главных кристаллографических направлений в кристаллической решетке синтезированных пленок твердых растворов замещения Сd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Зависимости величины микродеформаций от содержания ацетата кадмия в реакционной ванне показаны на рисунке 3.8.

Хорошо видно, что с повышением концентрации  $Cd(CH_3COO)_2$  в реакционной ванне растут микродеформации  $\Delta d/d$  в пленках твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  примерно с одинаковой скоростью и сохранением анизотропии. То есть анизотропия в распределении  $\Delta d/d$  сохраняется во всех исследуемых пленочных образцах.



Рисунок 3.8 – Зависимость величины микродеформаций в пленках твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S вдоль кристаллографических направлений от концентрации Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Анизотропия установленных микродеформаций может быть объяснена в рамках простых дислокационных моделей, использованных в теории М.А. Кривоглаза [115] и разработанных для рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах со случайно распределенными дислокациями. Количественная связь между уширениями дифракционных линий и плотностью дислокаций была изложена в работах [116, 117], и позднее интерпретирована с использованием факторов контраста дислокаций [86, 118, 119]. Предложенный расчет плотности дислокаций по данным рентгеновской дифракции базировался на модифицированном уравнении Вильямсона-Холла

$$\Delta K \simeq 0.9/D + (\pi M^2 b^2/2)^{1/2} \rho^{1/2} \cdot K C^{1/2} + O(K^2 C), \qquad (3.1)$$

где K =  $2\sin\theta/\lambda$ ,  $\Delta K = 2\cos\theta\cdot\Delta\theta/\lambda$  – полная ширина рефлекса на половине высоты; M – постоянная, зависящая от внешнего радиуса обрезания для дислокаций;  $\rho$  – плотность дислокаций (число дислокационных линий пересекающих единичную площадь или длина дислокационных линий в единице объёма); D – средний размер частиц; C – фактор контраста, характеризующий анизотропию уширения; b – длина вектора Бюргерса, определяющего меру искаженности кристаллической решётки, обусловленную присутствием в кристалле дислокации; O(K<sup>2</sup>C) – слагаемое более высокого порядка, которым обычно пренебрегают.

Важным параметром, характеризующим анизотропию уширения, является фактор контраста C, определяемый по уравнению

$$C = C_{h00}(1 - qH^2), \qquad H^2 = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2, \tag{3.2}$$

в котором постоянные C<sub>h00</sub> и q устанавливают из упругих констант кристалла, a h, k, l – индексы Миллера отражающих плоскостей.

Для доказательства того факта, что часть уширения рефлексов, связанного с микродеформациями, обусловлена дислокационной структурой, была построена зависимость уширения от волнового вектора  $\Delta K$  и от произведения  $KC^{1/2}$  в соответствии с уравнением Вильямсона-Холла, скорректированным путем введения в него коэффициентов контрастности дислокаций (см. рисунок 3.9). Средний фактор контраста  $C_{h00}$  вычисляли согласно [119] с помощью программы ANIZC [120], учитывая тип дислокаций и величины упругих постоянных для сульфида свинца PbS, равные  $C_{11} = 149$  Гпа,  $C_{12} = 35$  Гпа и  $C_{44} = 29$  Гпа [121].



Рисунок 3.9 – Зависимость уширения рефлексов  $\Delta K$  от волнового вектора K (a) и от произведения KC<sup>1/2</sup> (б) для пленки твердого раствора замещения Cd<sub>0.021</sub>Pb<sub>0.979</sub>S.

На рисунке 3.10 показаны аналогичные зависимости для пленок твердых растворов замещения Cd<sub>0.033</sub>Pb<sub>0.967</sub>S (a), Cd<sub>0.053</sub>Pb<sub>0.947</sub>S (б).



Рисунок 3.10 – Зависимость уширения рефлексов  $\Delta K$  от  $KC^{1/2}$  для пленок твердых растворов замещения  $Cd_{0.033}Pb_{0.967}S$  (a),  $Cd_{0.053}Pb_{0.947}S$  (б).

С учетом факторов контрастности зависимости уширения ∆К от волнового вектора К и от произведения KC<sup>1/2</sup> имеют линейный вид и для других составов, подтверждая природу анизотропии микродеформаций в пленках, которая связана с дислокациями.

Для вычисления плотности дислокаций необходимо преобразовать выражение (3.1) следующим образом: возвести в квадрат, и пренебречь членами высшего порядка (> 2)

$$\left[ (\Delta K)^2 - (0.9/D)^2 \right] / K^2 \cong (\pi M^2 b^2 / 2) \rho \cdot C = (\pi M^2 b^2 / 2) \rho \cdot C_{h00} (1 - qH^2)$$
(3.3)

Для упрощения введем обозначения A =  $(\pi M^2 b^2/2) \rho \cdot C_{h00}$ ; B = -qA. Тогда формулу (3.3) можно записать в виде

$$[(\Delta K)^2 - (0.9/D)^2]/K^2 = A + B \cdot H^2$$
(3.4)

На рисунке 3.11 показаны экспериментальные зависимости  $[(\Delta K)^2 - (0.9/D)^2]/K^2$  от H<sup>2</sup> для пленок твердых растворов Cd<sub>0.021</sub>Pb<sub>0.979</sub>S, Cd<sub>0.033</sub>Pb<sub>0.967</sub>S, Cd<sub>0.053</sub>Pb<sub>0.947</sub>S, Cd<sub>0.086</sub>Pb<sub>0.914</sub>S, полученных при концентрации соли кадмия в реакционной ванне, равной 0.01, 0.02, 0.04 и 0.08 моль/л, линейный характер которых свидетельствует о хорошем соответствии экспериментальных данных вышеприведенной теории.

Линии аппроксимации экспериментальных зависимостей [( $\Delta K$ )<sup>2</sup> - (0.9/D)<sup>2</sup>]/K<sup>2</sup> от H<sup>2</sup> для обсуждаемых пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S позволили определить коэффициенты наклона  $A_{exp} = (\pi M^2 b^2/2) \rho C_{h00}$ , в состав которых входит плотность дислокаций. В случае наиболее часто встречающихся в ГЦК кристаллах винтовых и краевых дислокаций с вектором Бюргерса, равным  $b = a/2 \langle 110 \rangle$  (b =  $a/\sqrt{2}$ ) для системы скольжения ({111} {110}), эти величины соответственно равны C<sub>h00</sub> = 0.119 для винтовых дислокаций и C<sub>h00</sub> = 0.114 для краевых дислокаций. Неизвестным для расчета дислокаций остается величина М – параметр Вилкенса [116]. Однако в работах [86, 122] было показано, что этот параметр для различных соединений изменяется в интервале от 1 до 2 при плотности дислокаций от  $1.10^{10}$  до  $1.5.10^{11}$  см<sup>-2</sup>, а в [123] приводится значение M ≈ 1.4. Нами в расчетах параметр Вилкенса был принят равным 1.5 для всех исследуемых пленочных образцов. С учетом приведенных допущений, используя экспериментальные коэффициенты наклона А, были определены значения плотности дислокаций  $\rho$  для чистого PbS, составившие  $0.74 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup>, что хорошо согласуется с плотностью дислокаций для субмикронной пленки PbS [124], где  $\rho = 1.2 \times 10^{14}$  м<sup>-2</sup>. Для остальных пленок, осажденных на ситалл, величины плотности дислокаций, рассчитанные аналогичным образом из зависимостей отношений квадратов полуширин к квадрату волнового вектора от H<sup>2</sup>, приведены в Таблице 3.1.



Рисунок 3.11 – Зависимости отношений квадратов полуширин к квадрату волнового вектора от  $H^2$  для пленок твердых растворов  $Cd_{0.021}Pb_{0.979}S$  (а),  $Cd_{0.033}Pb_{0.967}S$  (б),  $Cd_{0.053}Pb_{0.947}S$  (в),  $Cd_{0.086}Pb_{0.914}S$  (г). Зависимости  $[(\Delta K)^2 - (0.9/D)^2]/K^2 = f(H^2)$  аппроксимированы методом наименьших квадратов с учетом размера ОКР.

Таким образом, использование при анализе экспериментальных рентгенограмм пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  полнопрофильного анализа всего спектра рентгеновской дифракции позволяет получить с высокой точностью полный набор параметров кристаллической структуры, а дополнительная обработка с использованием модифицированного уравнения Вильямсона-Холла дает возможность оценить плотность дислокаций в объеме синтезированных пленок. Именно эта предложенная нами методика использована для анализа структурного состояния остальных синтезированных пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ .

### 3.1.2 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на кварцевые подложки из реакционной ванны, содержащей ацетат кадмия

Для изучения влияния материала подложки на параметры кристаллической структуры тонкопленочных слоев на основе сульфидов свинца и кадмия и бинарного PbS химическое осаждение проводили на кварцевой подложке из водных растворов аналогичного состава и условий проведения процесса, что и на подложках из ситалла.

71

На рентгенограммах обсуждаемых пленок PbS и твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных из водных растворов при варьировании концентрации  $Cd(CH_3COO)_2$  от 0.01 до 0.08 моль/л в реакционной ванне, приведенных на рисунке 3.12, присутствуют только дифракционные отражения кубической фазы *B*1 с пр. гр.  $Fm\overline{3}m$ .

Убедительным доказательством образования твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  служит смещение всех дифракционных отражений в область бо́льших углов 20 (см. рисунок 3.12, фрагмент рентгенограмм с рефлексом  $(311)_{B1}$ ). Но наиболее ярко это отражает смещение рефлексов  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ , показанное на рисунке 3.13, то есть уменьшение периода  $a_{B1}$  от 0.59348 нм до 0.58920 нм при замещении свинца кадмием (см. Таблицу 3.2).

Полученные результаты были интерпретированы нами как образование твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  путем замещения ионов  $Pb^{2+}$  (0.119 нм) на меньшие по размеру ионы  $Cd^{2+}$  (0.097 нм). Количественный анализ рентгенограмм позволил оценить величину *x* в твердых растворах  $Cd_xPb_{1-x}S$ , то есть относительное содержание кадмия в металлической подрешетке. Поскольку твердые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  сохраняют кубическую структуру PbS, можно принять, что решетка сульфида кадмия в области ограниченной растворимости искажается до кубической, и, полагая, что в первом приближении период кубической решетки твердого раствора *а*<sub>TP3</sub> при замещении свинца кадмием меняется линейно по правилу Вегарда, было определено содержание Cd в синтезированных твердых растворах замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S.

Для расчетов было использовано экспериментальное значение параметра кристаллической решетки пленки сульфида свинца, осажденной на кварцевую подложку, составившее  $a_{PbS} = 0.5934(8)$  нм, что несколько выше, чем на ситалловой подложке, а также значение  $a_{CdS}$  для псевдокубической структуры, равное 0.546 нм.


Рисунок 3.12 — Рентгенограммы пленок PbS и твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Интенсивность рефлексов приведена в логарифмической шкале. На вставке показано смещение отражения  $(311)_{B1}$  для пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  в область дальних углов 20 при замещении ионов  $Pb^{2+}$  ионами  $Cd^{2+}$ .

В результате был определен состав синтезированных пленок твердых растворов замещения с формульным составом Cd<sub>0.036</sub>Pb<sub>0.964</sub>S, Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S, Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S, Cd<sub>0.09</sub>Pb<sub>0.91</sub>S, Cd<sub>0.088</sub>Pb<sub>0.912</sub>S. Как и на ситалловой подложке содержание кадмия в решетке PbS свидетельствует о формировании сильно пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S ( $0 \le x \le 0.09$ ). Учитывая, что синтез пленок проводился при 353 K, достигнутый уровень пересыщения по CdS более чем на четыре порядка превышает данные равновесной фазовой диаграммы системы PbS-CdS [11].



Рисунок  $3.13 - \Phi$ рагменты рентгенограмм (рефлексы  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ ) пленок твердых растворов Cd<sub>0.036</sub>Pb<sub>0.964</sub>S (1), Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S (2), Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S (3), Cd<sub>0.09</sub>Pb<sub>0.91</sub>S (4), Cd<sub>0.088</sub>Pb<sub>0.912</sub>S (5), осажденных на подложки из кварца из реакционных ванн, содержащих от 0.01 до 0.08 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Еще одной особенностью полученных рентгенограмм, свидетельствующей об образовании твердых растворов замещения в системе CdS-PbS, является постепенное изменение соотношения интенсивностей отражений  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$  при повышении концентрации Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакторе (см. рисунки 3.12 и 3.13). Соотношение интенсивностей рефлексов  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$  показывает, что в пленках реализовалась частичная ориентировка зерен преимущественно кристаллографической плоскостью (200). Также следует отметить, что отношение интенсивностей I<sub>(111)</sub>/I<sub>(200)</sub> на ситалловой подложке остается примерно одинаковым во всем интервале концентраций соли кадмия в реакторе, тогда как на кварцевой подложке наблюдается значительное уменьшение величины этого отношения (см. Таблицы 3.1 и 3.2). То есть степень ориентации зерен остается примерно одинаковой на ситалле и значительно возрастает на кварцевой подложке.

Рассмотрим более подробно структурные особенности синтезированных на кварцевой подложке слоев твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , используя описанную выше методику. Для примера на рисунке 3.14 приведены экспериментальные и расчетные рентгенограммы пленок бинарного PbS и твердого раствора с минимальным количеством кадмия в кристаллической решетке  $Cd_{0.036}Pb_{0.964}S$ , полученного из реакционной ванны при введении в нее 0.01 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$ .

Таблица 3.2 – Параметр кристаллической решетки (*a*), содержание кадмия (*x*), доля зерен с преимущественной ориентацией пленок ( $T_{(200)}$ ) или ( $T_{(111)}$ ), микродеформации по разным кристаллографическим направлениям ( $\Delta d/d$ ) и их усредненные значения в объеме пленки ( $<\Delta d/d>$ ), размер областей когерентного рассеяния (*D*), плотность дислокаций ( $\rho$ ) приведены для различных концентраций [Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] в реакционной ванне, осажденных на кварцевое стекло.

[Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ], моль/л	0	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
<i>а</i> ±0.00001, нм	0.59348	0.59166	0.59082	0.58958	0.58920	0.58931
$x$ в $Cd_xPb_{1-x}S$	0	0.035	0.054	0.078	0.090	0.088
T <sub>(200)</sub> , %		41.4	50.1	58.8	62.3	62.2
T <sub>(111)</sub> , %	36.2					
$\Delta d/d$ , $\times 10^{-4}$						
111	10.3	27.7	30.0	31.6	37.0	26.9
200	10.3	12.9	15.5	21.9	19.4	13.3
220	10.3	24.8	27.1	29.5	33.5	24.2
311	10.3	21.2	23.5	26.9	29.1	20.9
331	10.3	25.7	28.0	30.1	34.6	25.0
422	10.3	24.8	27.1	29.5	33.5	24.2
$<\Delta d/d>, \times 10^{-4}$	10.3	22.1	24.7	28.0	30.6	22.0
D, нм	254	270	290	408	560	375
ho, ×10 <sup>14</sup> , м <sup>-2</sup>		0.37	0.64	2.16	1.96	1.95



Рисунок 3.14 – Экспериментальная (точки) и расчетная (огибающие) рентгенограммы пленок PbS (а) и твердого раствора Cd<sub>0.036</sub>Pb<sub>0.964</sub>S (б), осажденного из реакционной ванны, содержащей 0.01 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Зеленые линии – разница между расчетными и экспериментальными картинами рентгеновской дифракции. Штрихами обозначены угловые положения пиков кубической фазы *B*1. На вставке (а) показан рефлекс  $(311)_{B1}$ , линия внутри пика соответствует рефлексу эталонного образца. На вставке (б) приведена зависимость  $\beta(2\theta) \times \cos\theta$  от sin $\theta$ .

Для достижения наилучшего согласия с экспериментом были введены поправки на преимущественную ориентацию и уширение рефлексов. В частности, при выборе текстуры для бинарной пленки PbS акцент сделан на рефлексе (111)<sub>B1</sub>, а для твердого раствора Cd<sub>0.036</sub>Pb<sub>0.964</sub>S на (200)<sub>B1</sub>. Уширение видно на вставке рисунка 3.14 а, где показаны экспериментальный и эталонный профили рефлекса (311)<sub>B1</sub>. Разделение размерного и деформационного вкладов в

уширение отражений, выполненное методом Уильямсона-Холла, приведено на вставке рисунка 3.14 б. Как уже отмечалось выше, наклон этих зависимостей указывает на наличие деформаций в частицах, а отсекаемый отрезок на оси ординат ( $\sin\theta = 0$ ) дает их размер. Поскольку наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости  $\beta \sim \cos\theta$  от  $\sin\theta$ , можно полагать, что они связаны с существованием деформационной анизотропии в пленочных образцах, поэтому возможны существенные ошибки в определении размера и величин деформации, используя традиционную зависимость Уильямсона–Холла. Для исключения ошибок подобного рода было использовано модифицированное стандартное уравнение Уильямсона-Холла, основываясь на предположении, что анизотропия уширения рефлексов на рентгенограмме связана с анизотропией микродеформаций из-за возникновения в объеме зерен дислокаций различного типа.

Анизотропия уширения рефлексов обусловлена лишь анизотропией микронапряжений (см. вставку на рисунке 3.14 б), которая указывает на правильную (изотропную) форму областей когерентного рассеяния. Наклон зависимости свидетельствует о микродеформациях, а разброс от средней линии связан с анизотропией микродеформаций вдоль различных кристаллографических плоскостей, значения которых приведены в Таблице 3.2.

Подобные процедуры применены к анализу всех дифракционных спектров. Учет преимущественной ориентации и применение для расчетов модифицированного уравнения Уильямсона-Холла позволили достичь хорошего согласия между расчетными И экспериментальными профилями рентгенограмм, приведенными на рисунке 3.15 для всех синтезированных пленок, а также уточнить параметры кристаллической решетки синтезированных соединений.

Рентгено-дифракционными исследованиями показано, что при химическом осаждении на ситалловой и кварцевой подложках образуются пленки твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с различным размером зерна, их ориентацией в плоскости подложки, существенными анизотропными микродеформациями в объеме, вызванными образованием дислокаций.

Пленки твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденные на кварцевое стекло при небольших концентрациях ацетата кадмия в реакторе, сформированы из зерен небольшого размера (~250 нм), практически экспоненциально увеличивающиеся в размере до ~600 нм при 0.06 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, затем размер зерна уменьшается до 375 нм. При осаждении же на ситалл с повышением концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне размер зерен, из которых сформирована пленка, увеличивается незначительно – от 227 до 302 нм.



Рисунок 3.15 – Экспериментальные (точки) и расчетные (огибающая линия) рентгенограммы пленок Cd<sub>0.036</sub>Pb<sub>0.964</sub>S, Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S, Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S, Cd<sub>0.09</sub>Pb<sub>0.91</sub>S, Cd<sub>0.088</sub>Pb<sub>0.912</sub>S, полученных на кварцевых подложках из реактора с содержанием Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, моль/л: 0.01 (a), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г), 0.08 (д). Разность между экспериментальной и расчетной рентгенограммами – зеленого цвета. Значком \* обозначены аппаратурные рефлексы, исключенные из анализа.

Микродеформация в объеме пленки, осажденной на кварце, практически в 2 раза выше, чем на ситалле. Связано это с тем, что формирование пленки на ситалле идет на каталитически активных центрах кристаллизации, то есть кадмий распределяется равномерно по объему. А так как кварцевая подложка – аморфная, зародышеобразование слоя протекает неравномерно по

поверхности, способствуя неоднородному распределению кадмия по объему, что приводит к возникновению внутренних микродеформаций в зернах и, следовательно, к уширению рефлексов. В объеме пленок, осажденных на подложках разной природы, наблюдается увеличение микродеформаций с ростом концентрации кадмия до 0.06 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакторе с последующим незначительным их снижением на кварцевой подложке, а микродеформации в пленке на ситалле продолжают расти, но по абсолютной величине все-таки остаются ниже, чем на кварцевом стекле.

Еще одной особенностью процессов, происходящих в пленках с ростом концентрации ацетата кадмия в растворе, является не просто уширение рефлексов, но и их анизотропия. Анизотропия обусловлена возникновением дислокаций, скорее всего, дислокаций несоответствия. Дислокации несоответствия образуются на границах раздела "подложка – пленка" при несовпадении параметров решетки. Они ослабляют или снимают напряжения несоответствия между ними. Это несоответствие проявляется в большей степени для подложки из кварца: уже при небольших замещениях плотность дислокаций, возникших в пленках, выше по сравнению с ситалловой (см. Таблицы 3.1 и 3.2). На ситалле плотность дислокаций показывает монотонный рост, увеличиваясь от  $0.09 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> до  $0.18 \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, тогда как на кварце после быстрого роста плотности дислокаций от 0.37×10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup> до ~2.00×10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>, наблюдается насыщение. По-видимому, такие процессы связаны с разными механизмами роста пленок. На ситалле идет непрерывный процесс образования зародышей по всей поверхности, что ограничивает размерный рост зерен (см. Таблицу 3.1). На аморфной поверхности кварцевой подложки образуются скопления атомов (кластеров), образующих критические зародыши. При диффузии свободных атомов или освобождающихся при разрушении отдельных предкритических зародышей они присоединяются и превращаются в островки кристаллической фазы. При этом часть островков (зерен) является ориентированной и растет быстрее, чем разориентированные. Следующим этапом является коалесценция (слияние) островков в большие ориентированные образования. Коалесценция ориентированных и неориентированных частиц приводит к возникновению на их границах дополнительных дислокаций несоответствия. Таким образом, можно заключить, что природа подложки оказывает значительное влияние на кристаллическую структуру синтезированных пленок твердых растворов замещения  $Cd_x Pb_{1-x}S$ .

# 3.2 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на кварцевые подложки из реакционной ванны, содержащей нитрат кадмия

Вопрос о влиянии анионной компоненты используемых солей кадмия на химический и фазовый состав, структуру образующихся твердых растворов, в литературе почти не

обсуждается. Именно поэтому для решения данного вопроса были получены химическим осаждением на подложках из кварца в реакционной ванне, содержащей от 0.01 до 0.08 моль/л нитрата кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, пленки твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Условия проведения процесса (температура и его длительность) аналогичны условиям, когда в качестве соли кадмия в реакторе был использован ацетат Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.



Рисунок 3.16 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (огибающие линии) рентгенограммы пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных на кварцевых подложках из реактора с содержанием  $Cd(NO_3)_2$ , моль/л: 0.01 (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г), 0.08 (д). Нижняя линия – разность между расчетной и экспериментальной рентгенограммами. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1(верхние) и CdS (нижние). На вставке в одинаковом масштабе показана зависимость  $\beta(2\theta) \times \cos\theta$  от sin $\theta$ .

На рисунке 3.16 приведены экспериментальные и расчетные рентгенограммы пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , синтезированных при различной концентрации  $Cd(NO_3)_2$  в реакторе. Набор присутствующих рефлексов характерен для рентгенограмм с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl (*B*1, пр. гр. *Fm3m*), то есть сульфиду свинца PbS и твердым растворам замещения на его основе  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Визуально наблюдаются подобные закономерности экспериментальных рентгенограмм, установленные для пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , химически осажденных из реакционных ванн с ацетатом кадмия.

Более детально рассмотрим в качестве примера рисунок 3.17, на котором показано изменение основных рефлексов (111)<sub>B1</sub> и (200)<sub>B1</sub> пленок базового бинарного сульфида PbS и замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Различное соотношение твердых растворов интенсивностей дифракционных отражений на рентгенограммах, отчетливо наблюдаемое в исследуемых пленках, обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией зерен. Для сравнения во вставке рисунка 3.17 ж показана рентгенограмма порошкообразного PbS, интенсивности дифракционных отражений (111)<sub>В1</sub> и (200)<sub>В1</sub> которого близки друг к другу, но (111)<sub>В1</sub> все-таки чуть меньше. Однако в пленке сульфида PbS наблюдается превышение интенсивности рефлекса (111)<sub>*B*1</sub> по сравнению с рефлексом (200)<sub>*B*1</sub> почти в 2 раза (см. рисунок 3.17 а). Такое соотношение рефлексов тонкопленочного сульфида свинца возможно только в случае преимущественной ориентации зерен плоскостью (111)<sub>В1</sub> по отношению к подложке, а текстурированность T<sub>(111)</sub> слоя PbS составляет 36.2% (см. Таблицу 3.2).

Ситуация кардинально меняется при добавлении в раствор минимального (0.01 моль/л)содержания соли Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (см. рисунок 3.17 б). В этом случае интенсивность рефлекса (200)<sub>B1</sub> пленки значительно выше, чем  $(111)_{B1}$ , причем превышает интенсивность рефлекса даже для порошкообразного PbS при хаотической ориентации зерен. Можно утверждать, что в пленке твердого раствора Cd<sub>0.041</sub>Pb<sub>0.959</sub>S произошло изменение типа преимущественной ориентации зерен в плоскости подложки от  $(111)_{B1}$  к  $(200)_{B1}$  (111). Далее с увеличением концентрации соли Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакторе значительно увеличивается концентрация зерен с такой ориентацией, что отражается на рентгенограммах в виде резко возрастающей интенсивности рефлекса (200)<sub>B1</sub> (см. рисунок 3.17 в, г, д). Максимальная текстурированность T<sub>200</sub> (58.4%) соответствует пленке твердого раствора Cd<sub>0.092</sub>Pb<sub>0.908</sub>S (см. рисунок 3.17 е). Зависимость количества ориентированных зерен с текстурой (200)<sub>B1</sub> от концентрации Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакторе приведена на рисунке 3.17 з.



Рисунок 3.17 – Изменение интенсивности рефлексов  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$  пленок базового сульфида PbS (a) и твердых растворов Cd<sub>0.041</sub>Pb<sub>0.959</sub>S, Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S, Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S, Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S, Cd<sub>0.092</sub>Pb<sub>0.908</sub>S, полученных химическим осаждением из реакционной ванны, содержащей 0.01 (б), 0.02 (в), 0.04 (г), 0.06 (д), 0.08 (е) моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. На вставке рентгенограмма порошкового образца PbS (ж) и количество ориентированных зерен с текстурой типа (200)<sub>B1</sub> в зависимости от концентрации Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (з).

Уточненные параметры кристаллической решетки пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  с использованием полнопрофильного анализа Ритвелда, адаптированного в компьютерной программе FullProf, приведены в Таблице 3.3. Из Таблицы 3.3 видно уменьшение параметров решетки пленок до 0.59165, 0.59080, 0.58972, 0.58902, 0.58914 нм по сравнению с PbS, период элементарной ячейки которого равен 0.59348 нм. Далее по правилу Вегарда из экспериментально полученных значений параметров решетку. При расчете использовали значения периода решетки чистого PbS и чистого CdS (a = 0.546 нм, структура типа B1). Согласно полученным данным синтезированных твердых растворов можно записать как  $Cd_{0.036}Pb_{0.964}S$ ,  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$ ,  $Cd_{0.078}Pb_{0.922}S$ ,  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$ ,  $Cd_{0.091}Pb_{0.909}S$ .

Стоит отметить, что дифракционные отражения на рентгенограммах синтезированных пленок уширены по сравнению с эталонным разрешением прибора. При этом уширение рефлексов является анизотропным. Согласно оценке экспериментальной зависимости  $\beta(2\theta) \times \cos \theta = f(\sin \theta)$  (см. вставки рисунка 3.16) можно сделать вывод о том, что уширение рефлексов связано как с небольшим размером областей когерентного рассеяния (OKP), так и с внутренними микродеформациями в зернах. На это указывает наклон в полученных зависимостях, определяющих уровень микродеформаций, и величина отсечки на оси ординат при  $\sin \theta = 0$ , которая определяет размер областей когерентного рассеяния. Нерегулярность в расположении точек на этой зависимости (отклонение от средней прямой линии) связана с анизотропией

микродеформаций, так как эквивалентные плоскости  $(111)_{B1}$ ,  $(222)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ ,  $(400)_{B1}$  отсекают на оси ординат примерно равные отрезки, указывая на изотропность формы ОКР (*D*).

Таблица 3.3 – Параметр кристаллической решетки (*a*), содержание кадмия (*x*), доля зерен с преимущественной ориентацией пленок ( $T_{(200)}$ ), микродеформации по разным кристаллографическим направлениям ( $\Delta d/d$ ) и их усредненные значения в объеме пленки ( $<\Delta d/d>$ ), размер областей когерентного рассеяния (*D*), плотность дислокаций ( $\rho$ ) приведены для различных концентраций Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакционной ванне, осажденных на кварцевое стекло.

[Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], моль/л	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
<i>а</i> ±0.00001, нм	0.59165	0.59080	0.58972	0.58902	0.58914
$x$ в $Cd_xPb_{1-x}S$	0.036	0.056	0.078	0.094	0.091
T <sub>(200)</sub> %	40.0	49.3	54.1	58.1	58.4
$\Delta d/d, \times 10^{-4}$					
111	42.6	60.1	44.5	40.5	42.2
200	29.5	45.1	35.9	32.2	32.1
220	39.7	56.7	42.5	38.6	39.9
311	36.3	52.7	40.2	36.3	37.2
331	40.6	57.7	43.1	39.6	40.6
<\(\Delta d/d),\(\times 10^{-4})	37.7	54.4	41.2	37.3	38.3
<i>D</i> , нм	435	425	442	244	351
$ ho, \times 10^{14},  \mathrm{m}^{-2}$	2.52	3.41	4.19	4.06	4.05

Размер ОКР (средний размер зерна) в пленках  $Cd_xPb_{1-x}S$  был оценен по уширению дифракционных отражений и составил 425-442 нм для x = 0.041-0.079. При максимальном значении x = 0.094 размер зерна уменьшается примерно в 1.8 раза (D = 244 нм), а затем увеличивается до 351 нм (для x = 0.092).

В программе FullProf предусмотрена возможность расчета величины микродеформаций вдоль различных систем кристаллографических плоскостей из экспериментальной ширины рефлексов с учетом их анизотропии. Из Таблицы 3.3 видно, что микродеформации, возникающие в обсуждаемых пленках, достаточно сильно отличаются для различных кристаллографических направлений в кристаллической решетке *B*1.

Принимая во внимание стремление системы к минимуму свободной энергии Гиббса, можно понять, почему кристаллиты, формирующие пленку PbS, нестабильны и при повышении концентрации соли кадмия в реакторе. Рост содержания кадмия (*x*) в составе твердого раствора приводит к формированию дефектной структуры (микродеформаций и образованию дислокаций). С учетом сказанного, можно объяснить эффект изменения анизотропии микродеформаций дислокационной структурой, которая реализуется в неравновесных условиях при химическом осаждении исследуемых пленок. На рисунке 3.18 а в качестве примера показан

стандартный график Уильямсона-Холла (WH) зависимости полуширины рефлексов  $\Delta K$  от волнового вектора K для пленки твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  (x = 0.079), осажденного из реактора, содержащего 0.04 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Наклон подгоночной линии указывает на наличие деформаций в частицах, а отсечка на оси ординат ( $\Delta K = 0$ ) дает их размер.



Рисунок 3.18 – Традиционный (а) и модифицированный (б) графики Уильямсона-Холла (WH) для пленки твердого раствора Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S, полученной из реакционной ванны, содержащей 0.04 моль/л нитрата кадмия.

Таким образом, построенная зависимость подтверждает наличие уширения рефлексов на рентгенограммах синтезированных пленок, обусловленных размерным и деформационным эффектами. На ней наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости ΔK от K, связанные с существованием деформационной анизотропии в пленочных образцах, что может быть вызвано наличием дислокаций.

В [116 – 118] показано, что анизотропию деформации можно интерпретировать с помошью дислокационных контрастных факторов. Ha рисунке 3.18 б показан Вильямсона-Холла, модифицированный график скорректированный с использованием коэффициентов контрастности дислокаций. После этой коррекции все данные легли на прямую линию, что подтвердило правильность предположения о наличии дислокаций в пленке. Для всех остальных пленок получены аналогичные зависимости, что обеспечило дополнительную уверенность в предположении, что уширение связано с ростом плотности дислокаций, значения которых приведены в Таблице 3.3. Зависимость плотности дислокаций от концентрации соли кадмия в реакционной ванне имеет экстремальную зависимость с максимумом  $\rho = 4.19 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , которая установлена для наиболее деформированной пленки твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с x = 0.079.

3.3 Химическое осаждение пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на кварцевые подложки из реакционной ванны, содержащей сульфат кадмия

Третья серия экспериментов, касающихся влияния аниона соли кадмия, включала исследование кристаллической структуры пленок на основе сульфидов свинца и кадмия, осажденных на кварцевые подложки из реакционных ванн, содержащих помимо фиксированных концентраций ацетата свинца, цитрата натрия, водного раствора аммиака, тиомочевины и варьируемого количества сульфата кадмия CdSO4.

Сведения о структурном состоянии синтезированных пленок из реакционных смесей, содержащих от 0.01 до 0.08 моль/л CdSO<sub>4</sub>, были также получены, как и в случае с Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, методом рентгеновской дифракции. Типичные экспериментальные рентгенограммы, приведенные на рисунке 3.19, визуально были близки рентгенограммам пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученных в присутствии упомянутых солей кадмия в реакционной ванне, со всеми присущими им особенностями, в частности, уширение рефлексов, текстурой, размером, ориентированным ростом зерен.

Количественные характеристики полного набора параметров кристаллической структуры с высокой точностью установлены путем полнопрофильного анализа всего спектра рентгеновской дифракции, а дополнительная обработка с помощью модифицированного уравнения Вильямсона-Холла позволила оценить плотность дислокаций в объеме синтезированных пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S.

На рисунке 3.19 видна хорошая сходимость экспериментальных данных с расчетом, выполненным по программе FullProf, и учетом всех индивидуальных особенностей структурного состояния пленок на основе сульфидов свинца и кадмия (модели кристаллической решетки типа NaCl, параметров решетки, анизотропного уширения рефлексов, преимущественной ориентировки части зерен). Уточненные характеристики кристаллической структуры синтезированных пленок приведены в Таблице 3.4.



Рисунок 3.19 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (огибающие линии) рентгенограммы пленок твердых растворов Cd<sub>0.035</sub>Pb<sub>0.965</sub>S (a), Cd<sub>0.061</sub>Pb<sub>0.939</sub>S (б), Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S (в), Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S (г), Cd<sub>0.091</sub>Pb<sub>0.909</sub>S (д), осажденных на кварцевой подложке, из реакционной смеси, содержащей CdSO<sub>4</sub>. Нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов.

Как и для пленок, полученных в присутствии Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> и Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, происходит уменьшение периода кристаллической решетки до 0.59154, 0.59080, 0.58958, 0.58902 и 0.58913 нм. Согласно оценкам, сделанным с помощью минимизации рентгенограмм с учетом периодов решетки PbS ( $a_{B1} = 0.59348$  нм) и CdS ( $a_{B1} = 0.546$  нм), используя правило Вегарда, был установлен состав синтезированных твердые растворов: Cd<sub>0.041</sub>Pb<sub>0.959</sub>S, Cd<sub>0.061</sub>Pb<sub>0.939</sub>S, Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S, Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S, Cd<sub>0.092</sub>Pb<sub>0.908</sub>S.

85

Преимущественная ориентация зерен в пленках твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  плоскостью (200)<sub>*B*1</sub> по отношению к подложке сохраняется, а их текстурированность  $T_{(200)}$  близка  $T_{(200)}$  пленок, полученных как с ацетатом, так и с нитратом кадмия, составляя 39.4-61.3%.

Таблица 3.4 – Параметр кристаллической решетки (*a*), содержание кадмия (*x*), доля зерен с преимущественной ориентацией пленок ( $T_{(200)}$ ), микродеформации по разным кристаллографическим направлениям ( $\Delta d/d$ ) и их усредненные значения в объеме пленки ( $<\Delta d/d>$ ), размер областей когерентного рассеяния (*D*), плотность дислокаций ( $\rho$ ) приведены для различных концентраций CdSO<sub>4</sub> в реакционной ванне, осажденных на кварцевое стекло.

[CdSO4], моль/л	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
<i>а</i> ±0.00001, нм	0.59154	0.59080	0.58958	0.58902	0.58913
$x$ в $Cd_xPb_{1-x}S$	0.041	0.061	0.079	0.094	0.092
T <sub>(200)</sub> , %	39.4	46.5	55.2	59.9	61.3
$\Delta d/d, \times 10^{-4}$					
111	34.0	43.9	44.2	37.6	45.8
200	16.7	30.3	36.0	28.2	34.3
220	30.6	41.0	42.3	35.5	43.2
311	23.3	37.4	40.1	32.9	40.1
331	31.7	41.9	42.8	36.1	44.0
422	30.6	41.0	42.3	35.5	43.2
<\(\Delta d/d>), \times 10^{-4}	38.8	41.0	41.0	34.0	41.4
<i>D</i> , нм	138	375	759	813	690
$\rho, \times 10^{14},  \mathrm{m}^{-2}$	0.71	2.66	4.02	3.23	2.04

Микродеформации в объеме пленок почти не зависят от содержания соли сульфата кадмия в реакционной ванне и составляют (38.8-41.4)×10<sup>-4</sup>, превышая примерно в 2-4 раза микродеформации, возникающие в пленках, полученных с ацетатом кадмия, и близки микродеформациям в слоях, полученных в присутствии нитрата кадмия. Анизотропия микродеформаций аналогично пленкам твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , сформированным из реакционных смесей, содержащих ацетат или нитрат кадмия, обусловлена возникновением дислокаций, плотность которых составляет (0.71-4.02) ×10<sup>14</sup> м<sup>-2</sup>.

Размеры когерентных доменов D в составе обсуждаемых пленок имеют максимальные значения, достигающие 813 нм при 0.06 моль/л CdSO<sub>4</sub>, существенно превышая аналогичные параметры пленок, полученных из реакционных ванн как с нитратом, так и с ацетатом кадмия.

После синтеза и исследования ряда тонкопленочных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных на подложки разной природы (ситалл и кварц) из реакционных ванн, содержащих фиксированные концентрации ацетата свинца, цитрата натрия, водного раствора аммиака, тиомочевины и варьируемого количества ацетата кадмия и рассмотрения влияния анионной компоненты соли, используя аналогичную реакционную ванну при введении

0.01-0.08 моль/л соли Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или CdSO<sub>4</sub>, сравним влияние типа подложки и соли аниона замещающего компонента на структурные характеристики обсуждаемых пленок.

Отметим, что во всех пленках сохраняется структурный тип исходного соединения PbS – гранецентрированная кубическая решетка *B*1 (пр. гр. *Fm*3*m*). Ее размеры уменьшаются с повышением концентрации соли кадмия в реакционной ванне, что позволяет говорить о замещении свинца кадмием в кристаллической решетке сульфида свинца с образованием твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Об этом свидетельствует уменьшение периода  $a_{B1}$  кубической решетки синтезированных тонкопленочных соединений на основе сульфидов свинца и кадмия при замещении свинца ( $r_{pb^{2+}} = 0.119$  нм) на кадмий ( $r_{Cd^{2+}} = 0.097$  нм) от концентрации соли кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), демонстрируемое на рисунке 3.20 а. Согласно правилу Вегарда параметр решетки твердых растворов непосредственно связан с количеством замещающего элемента *x* в Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, и, следовательно, с концентрацией соли кадмия *x* в пленках твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S сопровождается уменьшение параметра решетки обсуждаемых соединений.

Рисунок 3.20 наглядно показывает влияние типа подложки на параметр кристаллической решетки синтезированных соединений  $Cd_xPb_{1-x}S$  и, соответственно, на количество ионов кадмия *х*, замещающих ионы свинца в решетке PbS. Вначале до концентрации 0.02 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакционной ванне замещение свинца кадмием в решетке идет со скоростью почти в 2 раза быстрее в пленке, осажденной на кварцевой подложке, по сравнению с ситалловой. При дальнейшем повышении концентрации соли кадмия в реакторе на ситалле продолжается непрерывный рост количества кадмия в структуре сульфида свинца, тогда как на кварце наблюдается замедление процесса замещения и при 0.06 моль/л ацетата кадмия в реакционной ванне обеспечивается формирование твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  с x = 0.086 (ситалл) и 0.09 (кварц). При 0.08 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакторе создаются условия, при которых осаждается  $Cd_xPb_{1-x}S$  с незначительно уменьшенным количеством кадмия x = 0.088 на кварце, в то время как на ситалловой подложке продолжается незначительное увеличение содержания кадмия в кристаллической структуре до x = 0.09. То есть при максимальной концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне (0.08 моль/л), наблюдается насыщение замещающим компонентом пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных на обеих подложках (см. Таблицы 3.1 и 3.2, рисунок 3.20).



Рисунок 3.20 – Зависимости параметра решетки *a* и концентрации кадмия *x* в  $Cd_xPb_{1-x}S$  (б) от концентрации соли кадмия CdAn<sub>n</sub>, где An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (1), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3). Подложка – из кварца (1-3) и ситалла (4). (O – ацетат Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,  $\Delta$  – нитрат Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,  $\nabla$  – сульфат CdSO<sub>4</sub>) и ситалла ( $\Delta$  – ситалл).

Guglielmi, М. и др. [8] интерпретировали насыщение параметра решетки при добавлении кадмия как началом появления второй фазы – гексагонального CdS. Следовательно, можно предположить, что уже, когда в реактор вводится 0.08 моль/л ацетата кадмия, начинается зародышеобразование второй фазы – CdS на кварцевой подложке, хотя на рентгенограмме не наблюдается этой фазы, т.е. в системе наступает предкритическое состояние. На ситалле этого не происходит, параметр кристаллической решетки пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученной из реакционной ванны в интервале концентраций от 0.06 до 0.08 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, продолжает уменьшаться, а содержание кадмия *x* в тонкопленочном слое растет (см. Таблицу 3.1 и рисунок 3.20). Таким образом, природа подложки оказывает значительное влияние на состав пленок твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Это обусловлено различным составом используемых при химическом осаждении диэлектрических подложек. Оксидсодержащие поверхности ситалла и кварца отличаются друг от друга: первая из них представляет беспористый стеклокерамический материал, состоящий из кристаллических фаз рутила α-TiO<sub>2</sub> и кордиерита 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>, скрепленных стекловидными прослойками, а вторая – плавленый кварц, который является аморфным изотропным однокомпонентным соединением, состоящим из SiO<sub>2</sub>. Из [47] известно, что механизм взаимодействия солей кадмия и свинца с тиомочевиной осуществляется через образование гидроксо-коллоидных форм металла, покрывающих моно- или полимолекулярным слоем гидрофильную поверхность подложки, которые выступают в качестве центров зародышеобразования сульфидной фазы MeS. Но несмотря на оксидный состав применяемых подложек, формирование на них пленок в системе CdS-PbS имеет свои особенности. На ситалле поликристаллической структуры появляется большое количество за счет центров кристаллизации (см. рисунок 2.3 а, б, в) и создаются условия для образования более плотной

мелкокристаллической структуры пленочного слоя, который менее подвержен разрушению, чем слой на аморфной поверхности кварца (см. рисунок 2.3 а', б', в').

В интервале концентраций 0.01-0.04 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакционной ванне синтезированная пленка на поверхности кварца представляет разрушенные зерна с неровными краями, на поверхности которых легче адсорбируются частицы и кластеры, содержащие кадмий, чем кристаллиты на поверхности ситалла, поэтому содержание кадмия *x* в составе твердого раствора примерно в 1.5-1.7 раза больше на кварце, чем на ситалле (см. Таблицы 3.1 и 3.2). При более высоких концентрациях (0.06 и 0.08 моль/л) тонкопленочный слой Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на обеих подложках состоит из хорошо ограненных кристаллитов, поэтому и содержание кадмия в твердом растворе на обеих подложках близко, составляя x = 0.086-0.090.

Следует заметить, что период кристаллической решетки и соответственно содержание *x* в пленках твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  несущественно зависит от анионной компоненты соли кадмия. Как видно из рисунка 3.20 а, при использовании любой из указанных солей кадмия максимальное содержание CdS в осажденном твердом растворе достигается, когда концентрация соли кадмия в реакционной смеси составляет ~0.06 моль/л. По степени обогащения твердого раствора сульфидом кадмия использованные соли можно расположить в ряд: CdSO<sub>4</sub> > Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Подобное заключение можно сделать и из поведения текстуры в пленках. Показано, что в пленках чистого PbS зерна расположены кристаллографической плоскостью  $(111)_{B1}$  в поверхности как ситалловой подложки, так и кварцевой. Но при замещении ионов Pb<sup>2+</sup> ионами Cd<sup>2+</sup> в решетке PbS ориентация зерен в пленках резко меняется  $(111)_{B1}$  на  $(200)_{B1}$ , т.е. возникают большие различия в текстурированности. Так, если в пленке твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на подложке ситалла величина текстуры T<sub>200</sub> составила ~5% (доля ориентированных зерен), то на кварцевом стекле текстурированность достигает ~40%, причем независимо от типа соли кадмия (см. рисунок 3.21).

В отличие от параметров решетки зависимости текстурированности исследуемых тонкопленочных слоев от концентрации соли кадмия в реакционной ванне имеют куполообразные формы для обеих подложек, хотя количественно между ними существует значительная разница. Максимальная степень упорядочения зерен на обеих подложках наблюдается в области концентраций солей кадмия 0.06-0.08 моль/л, когда пленки имеют также максимальную толщину, как это было показано на рисунке 2.1.



Рисунок 3.21 – Зависимость текстурированности  $T_{(200)}$  пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации соли кадмия  $CdAn_n$ , где  $An - CH_3COO^-(1)$ ,  $NO_3^-(2)$ ,  $SO_4^{2-}(3)$  в реакционной смеси. Подложка – кварц (1-3) и ситалл (4). (O-1,  $\nabla$ -2,  $\Delta$ -3) и ситалла ( $\Delta$ -4).

Но наибольшие различия как для разного типа подложек, так и для анионов солей кадмия наблюдается в реализующейся в пленках дислокационной структуре, которая является отражением микродеформаций, возникающих в объеме зерен. На рисунке 3.22 приведено изменение плотности дислокаций во всех исследованных пленках твердых растворов в зависимости от количества соли кадмия в растворе.

С повышением концентрации соли кадмия в реакционной смеси осаждаются пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, плотность дислокаций в объеме которых растет. Особенно крутой подъем зависимости  $\rho = f([CdAn_n])$  отмечается для тонкопленочных слоев, полученных на кварцевой подложке при использовании сульфата кадмия в реакторе. Это, вероятно, связано не только с максимальным значением микродеформаций ( $<\Delta d/d> = 41.4 \times 10^{-4}$ ), но размером зерен (D = 759-813 нм), формирующих обсуждаемые пленки твердых растворов, а также максимальным содержанием замещающего компонента (x = 0.041 - 0.094). Стоит отметить, что более пологие зависимости  $\rho =$  $f([CdAn_n])$  характерны для пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных с нитратом и ацетатом кадмия, причем при использовании Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> количественно плотность дислокаций выше, а Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ниже. Наиболее низкие значения плотности дислокаций обнаружены в пленках, осажденных на ситалловые подложки в присутствии ацетата кадмия ( $\rho = (0.09-0.19) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ), что в 4-10 раз меньше, чем на кварцевой подложке. То есть более совершенные пленки получены на поликристаллической поверхности ситалловых подложек. Наиболее сильные искажения кристаллической решетки за счет высокой плотности дислокаций установлены в пленках  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных из реакционной ванны в присутствии  $CdSO_4$ . Это может сильно повлиять на механические свойства, в частности, на прочность изделий из этих полупроводниковых соединений.



Рисунок 3.22 – Зависимость плотности дислокаций в пенках TP3  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации соли кадмия  $CdAn_n$ , где  $An - NO_3^-(1)$ ,  $SO_4^{2-}(2)$ ,  $CH_3COO^-(3,4)$  в реакторе. Подложка – кварц (1-3) и ситалл (4).

Таким образом, было показано, что рентгеновская дифракция при анализе полного спектра данных с использованием современных компьютерных программ позволяет получать полную структурную информацию на более высоком качественном уровне, что дает возможность выявить корреляции структурных и физических свойств пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Анализ полученных данных с использованием модифицированного уравнения Вильямса-Холла позволяет выявлять более сложные дефекты, которыми являются дислокации. Также рентгеновская дифракция дает возможность определения такого важного параметра, как химический состав твердого раствора. Подтверждением образования твердых растворов замещения в системе CdS-PbS служат результаты экспериментального исследования спектров комбинационного рассеяния в изучаемых пленках.

#### 3.4 Рамановская спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния пленочных образцов PbS, CdS и твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , зарегистрированные при комнатной температуре на Рамановском спектрометре Renishaw-1000 ( $\lambda = 514.5$  нм) в области частот колебаний кристаллической решетки исследуемых материалов (от 50 до 953 см<sup>-1</sup>), приведены на рисунке 3.23. Как известно, положение и форма линий в спектрах комбинационного рассеяния зависят от молекулярной структуры соединения. КР спектр пленки сульфида свинца PbS указывает на наличие семи колебательных активных Рамановских мод с центрами около 72, 134, 179, 275, 433, 603, 964 см<sup>-1</sup> [125].

91



Рисунок 3.23 – Спектры комбинационного рассеяния пленок PbS, CdS и твердых растворов замещения Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S, Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S, Cd<sub>0.09</sub>Pb<sub>0.91</sub>S, химически осажденных на подложки из кварца из реакционных ванн, содержащих от 0.02, 0.04 и 0.06 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Для высокосимметричной кубической *B*1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) структуры пленки PbS спектр содержит интенсивный пик 134 см<sup>-1</sup>, который, как утверждают авторы [126 – 128], ответственен за комбинацию продольных и поперечных акустических мод (LA+TA). Нами была зафиксирована мода и при более низкой частоте (72 см<sup>-1</sup>), которую можно отнести к поперечным оптическим модам (TO) [129]. Близкое значение частоты фононов (73 см<sup>-1</sup>) в спектре комбинационного рассеяния зафиксировано авторами работы [130], а пик около 78 см<sup>-1</sup>, приписываемый A<sub>1g</sub> моде в пленке PbS, установлен в [125]. Наблюдаемая слабая линии Рамановского рассеяния в структуре PbS на частоте 179 см<sup>-1</sup> относится к продольной оптической моде (LO), а линии при 430 и 600 см<sup>-1</sup> происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фононных мод PbS 2LO и 3LO, соответственно [131]. Слабый пик около 275 см<sup>-1</sup> относится к двухфононным процессам ( $2 \times 134 = 268$  см<sup>-1</sup>) PbS в нашем случае с некоторым сдвигом в высокочастотную область [129, 131]. Наиболее интенсивная мода у тонкопленочного CdS наблюдается на частоте  $302 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная проявлением в спектрах LO фононов [132 – 137]. Кроме этого пика, проявляется линия обертонов LO фононов с уменьшенной интенсивностью на удвоенной частоте 2LO (при ~602 см<sup>-1</sup>), что согласуется с

литературными данными [136]. Анализом спектров комбинационного рассеяния выявлено изменение относительной интенсивности, уширение пиков излучения и их смещение с ростом содержания кадмия в составе твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ , что является следствием изменения координационного окружения атомов свинца в PbS и образования твердых растворов замещения.

Известно [131], что изменение параметра элементарной ячейки при замещении одного иона другим, непосредственно связанное с изменением среднего радиуса катионной подрешетки, является причиной сдвига частоты оптического фонона, образующегося твердого раствора. Для пары ионов  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  ионные радиусы различаются примерно на 24%, а атомные массы примерно на 84%. Эти различия, а также деформации, вызванные несоответствием параметров кристаллических решеток напряжения, вызванные различием в значениях постоянных кристаллических решеток пленок PbS ( $a_{B1} = 0.59348(1)$  нм) и CdS ( $a_{B1} = 0.546$  нм), оказывают влияние на положение линий в Рамановских спектрах. Эволюцию КР спектров при образовании пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  на основе этих сульфидов иллюстрирует рисунок 3.23. Наблюдается смещение низкочастотных линий, соответствующих возбуждению с энергией 72 и 134 см<sup>-1</sup> в соединениях Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, ответственных за продольные и поперечные акустические моды октаэдрической катионной подрешетки, смещены в высокочастотную область соответственно до 82 и до 137 см<sup>-1</sup>. Это указывает на замещение атомов свинца более легкими атомами кадмия при образовании твердых растворов замещения. Тем самым Рамановская спектроскопия убедительно подтверждает образование твердых растворов замещения, содержание замещающего компонента в которых растет (Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S → Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S →  $Cd_{0.09}Pb_{0.91}S)$  с увеличением концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне от 0.01 до 0.06 моль/л.

## 3.5 Природа влияния анионной составляющей солей кадмия на состав тонкопленочных слоев CdPbS

Выполненные экспериментальные исследования продемонстрировали возможность химического синтеза из водных растворов ацетата свинца, тиомочевины, цитрата натрия, водного раствора аммиака при варьировании концентрации солей кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>–</sup>, NO<sub>3</sub><sup>–</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>) пленок твердых растворов замещения широкого диапазона составов в системе CdS-PbS. По степени обогащения кадмием полученных пленок на кварцевой подложке, оценка которых была выполнена с помощью рентгеновского энергодисперсионного анализа EDX, использованные соли кадмия можно расположить в ряд: Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> > Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > CdSO<sub>4</sub> (см. рисунок 2.13). Отметим, что влияние анионной компоненты указанных солей на содержание кадмия *x* в составе твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1–x</sub>S противоположно, в частности, отмечается

незначительное его уменьшение в направлении  $CdSO_4 > Cd(NO_3)_2 > Cd(CH_3COO)_2$ (см. рисунок 3.20 б). Полученные результаты связаны с активным влиянием анионной компоненты соли кадмия в реакционной ванне, как на общее содержание кадмия в слое, так в составе твердого раствора замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Замена анионной компоненты соли кадмия при идентичных концентрациях  $CdAn_n$  приводит не только к асимбатному изменению общего содержания кадмия, в составе твердого раствора, но и к изменению количества наночастиц в пленке, среднего размера и формы зерен, а также ряда структурных характеристик (OKP, микродеформаций и их анизотропии, плотности дислокаций) синтезированных пленок. Для понимания обнаруженного эффекта необходимо оценить роль и механизм действия анионного фона реакционной смеси на состав обсуждаемых пленок.

Как отмечалось ранее [14], химическое осаждение пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  представляет процесс, осложненный протеканием двух конкурирующих реакций образования сульфидов кадмия и свинца. В целом, процесс состоит из следующих основных стадий [138]:

- образование комплексных соединений кадмия CdL<sub>1</sub> и свинца PbL<sub>2</sub> и их последующая диссоциация;

- гидролитическое разложение тиомочевины;

- образование твердой фазы сульфидов металлов;

- формирование кристаллической структуры твердого раствора замещения.

Для зародышеобразования новой фазы, то есть возникновения центров конденсации сульфидов кадмия и свинца при химическом осаждении из водных сред необходимо создать критическую степень пересыщения, необходимую для компенсации избыточной поверхностной энергии образующихся зародышей. На основании того, что величина создаваемого в реакционной ванне пересыщения определяется количеством незакомплексованных ионов металлов, способных вступать в химическую реакцию с сульфид-ионами, проведем анализ первой стадии изучаемого процесса. Известно, что и кадмий, и свинец образуют с исследуемыми анионами соли кадмия (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) комплексные соединения, поэтому рассмотрим вначале этот вопрос с позиций комплексообразования металлов. В Таблице 3.5 приведены показатели констант нестойкости  $pk_{\rm H}$  комплексов кадмия CdL<sub>n</sub> и свинца PbL<sub>n</sub> ( $1 \le n \le 5$ ), образующихся в используемых нами реакционных ваннах [62, 139].

Таблица 3.5 – Показатели констант нестойкости комплексных комплексных ионов свинца и кадмия, образующихся в реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.3 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, 4.5 моль/л NH<sub>4</sub>OH, 0.58 моль/л N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS при варьировании концентрации от 0.01 до 0.1 моль/л солей кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [62, 139].

Комплексное	p <i>K</i>							
соединение	OH <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	Cit <sup>3–</sup>	(OH)Cit <sup>3–</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	$NO_3^-$	TM
CdL	3.92	2.51	5.36	9.3	1.3	2.31	0.4	1.58
CdL <sub>2</sub>	7.65	4.47	-	-	2.28	-	-	2.63
CdL <sub>3</sub>	8.7	5.57	-	-	2.42	-	-	2.92
CdL <sub>4</sub>	8.65	6.56	-	-	2.0	-	-	-
CdL <sub>5</sub>	-	6.26	-	-	-	-	-	-
CdL <sub>6</sub>	-	4.56	-	-	-	-	-	-
PbL	7.52	-	4.34	13.7	2.52	3.7	1.18	1.77
PbL <sub>2</sub>	10.54	1.6	6.08	-	4.00	-	-	-
PbL <sub>3</sub>	13.95	-	6.97	-	6.40	-	-	-
PbL <sub>4</sub>	16.3	-	-	-	8.50	-	-	-

Доля свободных активных ионов металлов может быть определена из выражения [140]:

$$\alpha_{\mathrm{Me}^{2+}} = \frac{[\mathrm{Me}^{2+}]}{C_{\mathrm{Me}^{2+}}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_1]^2}{k_{1,2}} + \dots \frac{[L_1]^n}{k_{1,2}}}$$
(3.5)

где  $C_{\text{Me}^{2+}}$  – суммарная аналитическая концентрация соли кадмия (свинца) в растворе; L – концентрация лиганда;  $k_1$ ,  $k_{1,2}$ ,  $k_{1,2...n}$  – константы нестойкости различных комплексных форм металла.

Аналогичным образом, используя подход, предложенный в [141], был рассчитан вклад в общую концентрацию ионов металла каждого из присутствующих в растворе комплексов, подставляя в числитель вместо [Me<sup>2+</sup>] концентрацию соответствующего комплекса.

С целью выявления преобладающих в растворе комплексных ионов, оказывающих определяющее влияние на скорость процесса образования сульфидов металлов, был проведен анализ ионных равновесий в системе "Pb<sup>2+</sup> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Na<sub>3</sub>Cit) – Cd<sup>2+</sup> – NH<sub>4</sub>OH – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS" без учета комплексов свинца и кадмия с анионами солей кадмия и тиомочевины. Графические зависимости в координатах "долевые концентрации комплексных форм свинца  $\alpha_{PbL}$  (кадмия  $\alpha_{CdL}$ ) – pH – [CdAn<sub>n</sub>]" приведены на рисунке 3.24. Как видно из рисунка, основным комплексным соединением, препятствующим быстрому образованию сульфида свинца, является гидроксоцитратный комплекс Pb(OH)Cit<sup>2-</sup>, доля  $\alpha$  которого в области гидролитического разложения тиомочевины (pH = 11.5-12.2) близка к 1 (см. рисунок 3.24 а). Вклад аммиачных комплексов

кадмия  $(Cd(NH_3)_5^{2+}, Cd(NH_3)_4^{2+})$  в области рН интенсивного разложения тиокарбамида составляет 0.6 и 0.3 соответственно (см. рисунок 3.24 б).



Рисунок 3.24 – Расчетные долевые концентрации комплексных форм свинца (а) и кадмия (б) от величины pH и концентрации соли кадмия  $CdAn_n$  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" без учета комплексов свинца и кадмия с анионами солей кадмия и тиомочевины. Расчет проведен при температуре 298 K и содержании 0.04 моль/л Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0.3 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> и 4.5 моль/л NH<sub>4</sub>OH.

Поскольку ионы  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  образуют с анионами соли кадмия ( $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$ ) и тиомочевиной комплексные соединения, рассмотрим влияние комплексных форм обоих металлов на их долевые концентрации в реакционной смеси. Зависимости долевых концентраций  $\alpha_{PbL}$  (см. рисунок 3.25 а, в, д) и кадмия  $\alpha_{CdL}$  (см. рисунок 3.25 б, г, е) от величины pH и концентрации солей кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub> в системах «Pb<sup>2+</sup> – L – H<sub>2</sub>O» и «Cd<sup>2+</sup> – L – H<sub>2</sub>O», где L - CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS приведены на рисунке 3.25.

С повышением концентрации соли кадмия CdAn<sub>n</sub> от 0.01 до 0.1 моль/л в реакционной ванне наблюдается увеличение доли бидентантного комплекса свинца с CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> до 0.002 (см. рисунок 3.25 а), сульфатного комплекса до  $3 \times 10^{-5}$  (см. рисунок 3.25 д). Нитратные комплексы свинца на рисунке 3.25 в визуально не наблюдаются из-за ничтожно малого их количества. С тиомочевиной более прочные комплексы образует кадмий, и их доля не превышает  $5 \times 10^{-8}$ . Указанные величины долевых концентраций комплексов свинца и кадмия с ионами CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> фактически не могут заметно повлиять на концентрацию реакционоспособных незакомплексованных ионов Pb<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> в реакторе, изменить границы областей совместного осаждения PbS и CdS, соотношение скоростей их образования и, следовательно, состав твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Так, относительное с нижение концентрации свободных ионов свинца и кадмия в изучаемых системах, рассчитанное с учетом образования всех обсуждаемых комплексов, составит соответственно  $4 \times 10^{-4}$  и  $6 \times 10^{-6}$ .



Рисунок 3.25 – Расчетные долевые концентрации комплексных форм свинца (a) и кадмия (б) от величины pH в системах «Pb<sup>2+</sup> – L – H<sub>2</sub>O» и «Cd<sup>2+</sup> – L – H<sub>2</sub>O», где L – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, от концентрации соли кадмия CdAn<sub>n</sub>: при использовании CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, NH<sub>3</sub> с Pb<sup>2+</sup> (a) и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS с Cd<sup>2+</sup> (б); NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, NH<sub>3</sub> с Pb<sup>2+</sup> (в) и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS с Cd<sup>2+</sup> (г); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, NH<sub>3</sub> с Pb<sup>2+</sup> (д) и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS с Cd<sup>2+</sup> (е).

Перейдем к обсуждению второй стадии химического осаждения пленок – гидролитическому разложению тиомочевины. Согласно [141] роль активатора в этом процессе играют, в частности ОН<sup>-</sup>-ионы. Однако, как отмечено в [14], роль активатора могут играть и другие присутствующие в системе нуклеофилы. Отсюда механизм разложения тиомочевины на

основе анализа системы базисных реакций ее щелочного гидролиза с позиции нуклеофильного присоединения Nu к атому углерода может быть представлен следующим образом. Комплекс тиомочевины с металлом образуется в результате атаки нуклеофилом атома углерода в N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS, далее происходит разрушение π-системы центрального фрагмента халькогенизатора с нарушением плоской координации структуры молекулы и образованием sp<sup>3</sup>-гибридизированного атома углерода по реакции



Между углеродом и серой химическая связь разрывается с образованием сульфида металла. Если в реакторе одновременно присутствуют ионы Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, более конкурентоспособным, как видно из рисунка 3.25, в реакции комплексообразования с тиомочевиной является кадмий, образующий с ней более прочные комплексы, доля которых а составляет около 5×10<sup>-8</sup>, в то время как тиомочевинные комплексы свинца практически не образуются. Согласно [141] в образующемся комплексе N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS - Nu<sup>-</sup> на атоме углерода тиомочевины появляются адиабатические зарядовые флуктуации, возбуждающие связь S=C. При этом облегчается отщепление иона серы  $S^{2-}$ , так как  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  образуют с ней предварительно координационную связь. Предложенный в [141] механизм гидролитического разложения тиомочевины с позиций нуклеофильного присоединения нуклеофила Nu<sup>-</sup> (OH<sup>-</sup>) по тиокарбонильному атому углерода логично расширить за счет присоединения к тиомочевине других нуклеофилов – электроноизбыточных частиц или ионов, способных взаимодействовать с электронодефицитными соединениями (тиомочевиной). В частности, роль нуклеофилов в используемых нами реакционных смесях могут выполнять присутствующие анионы солей кадмия (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>). Приведенная выше последовательность солей CdSO<sub>4</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> соответствует лиотропному ряду анионов, входящих в их состав, по степени их нуклеофильности и уменьшению энергии гидратации  $\Delta_{hvd}G^0$ , соответственно -1080; -365; -300 кДж/моль, радиусу этих ионов (0.230; 0.179 и 0.162 нм), а также, радиусу ионов с гидратной оболочкой (0.273; 0.223 и 0.217 нм) [142]. С увеличением поляризуемости иона его адсорбционная способность увеличивается. Так как поляризуемость анионов всегда выше поляризуемости катионов, то на межфазной поверхности преимущественно будут адсорбироваться анионы. Так, радиусы анионов в ряду CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и их гидратированные радиусы растут, адсорбируясь на поверхности подложки, анионы в приведенной последовательности все сильнее препятствуют проникновению к ней, в первую

очередь, более крупных по размеру ионов свинца. Их поступление к центрам зародышеобразования сульфидной фазы и ее наращивания по сравнению с ионами кадмия замедляется. При этом в случае использования в реакционной ванне соли ацетата кадмия из-за более высокой скорости поступления ионов  $Cd^{2+}$  к подложке при росте пленки создаются условия, когда кадмий не успевает встраиваться в кристаллическую решетку PbS, образуя максимальное количество индивидуальной аморфной фазы CdS.

Приведенная последовательность солей кадмия полностью согласуется с установленной тенденцией уменьшения содержания кадмия x в твердом растворе  $Cd_xPb_{1-x}S$  в зависимости от типа анионной составляющей соли кадмия. Отсюда состав промежуточного реакционного комплекса Me – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS – An с учетом конкурирующего характера процессов взаимодействия кадмия и свинца с тиомочевиной будет оказывать непосредственное влияние на формирование состава твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Повышение реакционной способности тиомочевины за счет нуклеофильного присоединения анионов в большей степени отразится на скорости образования сульфида кадмия из-за большей поляризации связи С – S в ее комплексе с кадмием. Это приведет к перераспределению скоростей образования индивидуальных сульфидов в пользу последнего, увеличивая его долю в составе твердого раствора в установленной выше последовательности. Поскольку свинец по сравнению с кадмием образует более прочные комплексы с анионами CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, происходит снижение доли его свободных ионов  $\alpha$  на 0.002 (см. рисунок 3.25 а), способствуя образованию сульфида кадмия, который склонен в этих условиях по термодинамическим соображениям формировать большое количество индивидуальной сульфидной фазы CdS. Относительное содержание кадмия, оцененное EDX анализом и расчитанное по изменению периода решетки, составило 0.335 (0.02 моль/л) и 0.259 (0.04 моль/л). В случае использования сульфатной соли кадмия снижение концентрации ионов свинца менее существенно, поэтому относительное содержание кадмия, определенное аналогично, не превышает 0.196 при используемых концентрациях CdSO<sub>4</sub> в реакционной ванне. В пленках, осажденных в присутствии нитрата кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, содержание аморфной фазы CdS занимает промежуточное положение между ацетатной и сульфатной солью. Повышение концентрации используемых солей кадмия в реакционной ванне до 0.06 моль/л сопровождается снижением количества аморфной фазы CdS. При максимальной концентрации солей CdAn<sub>n</sub>, равной 0.08 моль/л, кадмий участвует в формировании только общей кристаллической структуры с PbS, в виде замещающего компонента в составе твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  с содержанием  $x \approx 0.09$ во всех исследованных в работе пленках.

Таким образом, гидрохимическим методом в работе были синтезированы пленки пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, состав которых определялся, в частности, видом анионной составляющей соли кадмия в реакционной смеси. Наибольшее

содержание кадмия в твердом растворе достигается при осаждении пленки из реакционной смеси, содержащей сульфат кадмия, а наименьшее – при осаждении с участием ацетата кадмия. Максимальное содержание аморфной фазы CdS обнаруживается при использовании в реакционной смеси соли ацетата кадмия, уменьшаясь к нитрату и сульфату кадмия. Совместный анализ экспериментальных результатов и механизма формирования состава твердого раствора с учетом нуклеофильного присоединения анионов к тиомочевине позволяет считать, что возрастание нуклеофильности исследованных анионов в ряду от ацетат- к сульфат-иону способствует увеличению активации тиомочевины за счет ослабления связи углерод–сера. Выявленные особенности гидрохимического осаждения имеют важное значение как для обеспечения целенаправленного синтеза пленок сульфидов металлов, так и для развития теоретических представлений о влиянии анионного фона реакционной смеси на формирование состава многокомпонентных соединений.

#### Выводы по главе 3

1. Впервые с использованием полнопрофильного анализа рентгенограмм с компьютерным моделированием (программа FullProf) и "модифицированного" уравнения Уильямсона–Холла (MWH) рассчитаны полные структурные характеристики плёнок пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  (0 <  $x \le 0.094$ ), полученных химическим осаждением из аммиачно-цитратных реакционных смесей, содержащих от 0.01 до 0.08 моль/л соли кадмия  $CdAn_n$  (An –  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ).

2. Рентгено-дифракционными исследованиями показано, что природа подложки при химическом осаждении оказывает значительное влияние на структурные характеристики (содержание кадмия, размер, текстурированность зерен, внутренние микродеформации и их анизотропию, плотность дислокаций) синтезированных пленок твердых растовров  $Cd_xPb_{1-x}S$ , связанное с различными условиями зарождения и роста пленок на стеклокерамическом ситалле и аморфном изотропном кварце. В частности, в интервале концентраций от 0.01 до 0.06 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$  содержание кадмия *x* в пленках  $Cd_xPb_{1-x}S$ , синтезированных на кварцевом стекле, примерно в 1.5-1.7 раз больше, а аморфной фазы  $CdS \sim в 3$  раза больше, чем на ситалловой подложке.

3. Показано, что с увеличением долевой концентрации кадмия в пленках твёрдых растворах  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных на кварцевые подложки в присутствии сульфата кадмия, растет плотность дислокаций, размеры кристаллитов, а также их количество с преимущественной ориентацией (200)<sub>*B*1</sub> в плоскости пленки. Обнаружено, что в пленках, осажденных на ситалловые

подложки в присутствии ацетата кадмия, плотность дислокаций в 4-10 раз меньше, чем на кварцевых подложках.

4. Подтверждением образования твердых растворов замещения в системе CdS-PbS служат результаты экспериментальных исследований спектров комбинационного рассеяния изучаемых пленок.

5. Установлены общие закономерности замещения свинца в кристаллической решетке PbS на кадмий от соотношения солей металлов в реакционной смеси и вида анионной компоненты соли кадмия. Влияние анионной компоненты соли кадмия на состав твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  уменьшается в ряду  $CdSO_4 \rightarrow Cd(NO_3)_2 \rightarrow Cd(CH_3COO)_2$ , что соответствует лиотропному ряду анионов по степени их нуклеофильности и уменьшению энергии гидратации.

### Глава 4 КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ПЛЕНОК В СИСТЕМЕ CdS-PbS

О нелинейной эволюции толщины, микроструктуры и элементного состава пленок в системе CdS-PbS, осажденных на кварцевые подложки, свидетельствуют результаты исследований, полученных растровой и атомно-силовой микроскопией, энерго-дисперсионным анализом и Оже-спектроскопией, приведенные в Главе 2. Полнопрофильным анализом рентгенограмм с использованием компьютерного моделирования (программа FullProf) и "модифицированного" уравнения Уильямсона–Холла (MWH) также было установлено, что структурные характеристики пленок в системе CdS-PbS, полученных химическим осаждением из реакционных смесей с содержанием от 0.01 до 0.08 моль/л солей кадмия CdAn<sub>n</sub> (где An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO4<sup>2-</sup>), имеют нелинейный характер. При этом по результатам комплексных исследований было установлено, что при содержании в реакторе около 0.08 моль/л CdAn<sub>n</sub> начинается процесс образования новой фазы – индивидуального сульфида кадмия CdS, хотя ее рефлексов на рентгенограммах еще не наблюдается. Можно предположить, что указанная концентрация создает в системе с точки зрения зарождения фазы CdS некое предкритическое состояние. В связи с этим попытаемся объяснить нелинейный характер протекающего при этом процесса осаждения пленок твердых растворах Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S.

Сравнение данных по содержанию кадмия x в слоях твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученных химическим осаждением при 353 K, с равновесной фазовой диаграммой системы CdS-PbS [11, 24] говорит о значительном (три-четыре порядка) уровне пересыщения по замещающему компоненту. Исследования показали, что химическое осаждение из водных растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, пожалуй, единственный низкотемпературный метод, позволяющий получать метастабильные по своей природе сильно пересыщенные твердые растворы замещения, способные, однако, длительное время сохранять свой фазовый состав при комнатных температурах. Несмотря на экспериментальную простоту синтеза, механизм образования пересыщенных твердых растворов замещения в системе CdS-PbS не до конца ясен [14]. Его понимание создаст дополнительные возможности управления составом, структурой и свойствами образующихся в этой системе соединений, подобно другим химическим системам [143 – 145], находящимся в пересыщенном состоянии, и позволит кардинально изменять поведение системы при незначительном изменении внешних или внутренних условий химического синтеза.

Попытка обосновать возможность вхождения Cd<sup>2+</sup> в структуру PbS на основе значений свободной энергии Гиббса, полученных из анализа термодинамических равновесий, была предпринята авторами работы [38]. В других публикациях по формированию твердых растворов

в системе CdS-PbS [9, 30] этот вопрос даже не рассматривался. Особый интерес представляют результаты исследований в работах [35, 69]. Так, в [35] экспериментально было установлено, что химическое осаждение однофазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, где  $x \le 0.15$  (иногда 0.18) происходит только при относительно низких концентрациях соли кадмия в реакционной смеси. При ее повышении до некоторой критической величины, наряду с твердым раствором происходит осаждение рентгеноаморфного сульфида кадмия. Таким образом, на подложке формируется двухфазная система: Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S + CdS. Во многом подобный результат был получен и в [69], где на различных субстратах (кремний, ситалл, ITO-покрытие, стекло) осаждались двухфазные слои, содержащие помимо твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, от 2 до 8 моль.% сульфида кадмия. Отметим, что эффект фазовой сегрегации с образованием двухфазной пленки, содержащей твердый раствор Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S и рентгеноаморфный CdS, наблюдали ранее при изотермическом отжиге пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S при их нагревании выше 405 K [146].

В рамках известных физико-химических процессов кристаллизации, протекающих вблизи термодинамического равновесия, невозможно качественно изменить структуру и свойства вещества. Однако такие изменения возможны в сильно неравновесном состоянии, где реализуются условия самоорганизации [147]. Отсюда возникает принципиальный вопрос, какие особенности химического метода синтеза пленок халькогенидов металлов позволяют ему выступать в качестве эффективного способа получения неравновесных многокомпонентных структур.

Свойство поверхностной энергии выступать в качестве независимого термодинамического потенциала позволяет объяснить изменение структуры, фазового состава и свойств вещества за счет образующих его малоразмерных частиц. Отметим, что согласно [148, 149] одним из характерных эффектов увеличения вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы может быть возникновение и относительная стабилизация метастабильных фаз, не характерных для данного вещества в равновесных условиях. Сказанное можно непосредственно отнести к формированию пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S при гидрохимическом синтезе.

В статьях, где обсуждается получение пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  химическим осаждением, причины и механизм их формирования, как правило, не обсуждаются. Хотя в [27] отмечается, что одной из причин образования метастабильных фаз при фазовых превращениях в аналогичных системах являются размерные эффекты. Такое поведение системы сопровождается изменением области гетерогенности на ее фазовой диаграмме и может существенно повышать растворимость в системах с частицами малого размера. Важно отметить, что наряду с этим возможно также появление фаз, которые в макроскопических системах термодинамически неустойчивы. Учитывая экспериментальные результаты по установлению корреляции между содержанием кадмия в структуре  $Cd_xPb_{1-x}S$  и размером частиц, участвующих в формировании пленки, исследуемая система, по нашему мнению, может быть отнесена к самоорганизующимся диссипативным структурам.

Химическое осаждение пленок проходит через коллоидную стадию с проявлением размерных эффектов, оказывающих влияние на формирование состава твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Их возникновение объясняется преобладающим вкладом в свободную энергию системы ее поверхностной составляющей  $\Delta G_S$ . Дополнительному росту  $\Delta G_S$  способствует физико-химическая природа поверхности сульфидной фазы, обладающей относительно большим поверхностным натяжением – 0.5-3.0 Дж/м<sup>2</sup> [74]. В связи с этим система приобретает склонность к образованию диссипативных структур. Многочисленные факты самоорганизации при фазообразовании и росте кристаллов в условиях, значительно отклоняющихся от равновесных [150], выходят за рамки классических теорий, и могут найти свое объяснение только при их рассмотрении с позиций теории возникновения и эволюции диссипативных структур [151]. В этом случае большую роль играют процессы доставки материала к межфазной поверхности, катализирующее или ингибирующее действие осаждаемых фаз, а также поверхностная диффузия. При этом вклад указанных процессов в зарождение новой фазы и ее рост будет определяться созданными в реакционной системе условиями. При обсуждении возможности образования пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S особенно важно принимать во внимание конкуренцию ионов свинца и кадмия в реакциях с участием сульфидной серы S<sup>2-</sup> при образовании PbS и CdS, учитывая достаточно близкие значения произведений растворимости этих сульфидов (ПР<sub>PbS</sub> =  $2.5 \cdot 10^{-27}$  и ПР<sub>CdS</sub> =  $7.9 \cdot 10^{-27}$ ) [139]. Изучая кинетику осаждения сульфида свинца из щелочных растворов с помощью тиомочевины, Норр [152] впервые доказал автокаталитический характер процесса, т.е. в роли катализатора выступает продукт реакции PbS. При протекании конкурирующих реакций образования сульфидов металлов возможно их взаимное влияние на скорости этих процессов. В исследуемой нами реакционной системе возможно образование как бинарных сульфидов PbS и CdS, так и твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Для выяснения катализирующей роли осаждаемых соединений ранее были проведены кинетические исследования, суть которых заключалась во введении в реактор стеклянного порошка, предварительно покрытого пленкой одного из соединений PbS, CdS либо Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S [51]. В результате проведенных экспериментов было установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает поверхность PbS, а фаза твердого раствора занимает промежуточное положение между PbS и CdS. То есть присутствие в системе твердой фазы сульфида свинца ускоряет осаждение из реакционной смеси как сульфида свинца, так и сульфида кадмия. Анализируя формально-кинетические уравнения образования PbS и CdS при совместном присутствии солей этих металлов в реакционном растворе следует заметить, что, если влияние

концентрации тиомочевины, цитрата натрия и гидроксида аммония на этот процесс не требует особых комментариев, то воздействие на скорость образования индивидуального сульфида соли конкурирующего металла следует пояснить, тем более что характер этого воздействия при образовании PbS и CdS противоположен [51]. Так, если повышение содержания соли свинца в растворе стимулирует осаждение CdS, вероятно, за счет сильного катализирующего действия поверхности PbS на происходящую гетерогенную реакцию, то соль кадмия имеет тенденцию к ингибированию скорости образования фазы PbS. Причина в складывающихся в реакционной системе условиях при получении твердых растворов объясняется следующим. Так, при исходной концентрации Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 0.04 моль/л и повышении содержания CdAn<sub>n</sub> с 0.06 до 0.08 моль/л степень пересыщения по обоим сульфидам металлов с течением времени постепенно снижается, в то же время по сульфиду кадмия она остается еще достаточно высокой. Являясь катализатором образования собственной фазы, сульфид кадмия начинает ее интенсивно формировать [153, 154].

Таким образом, состав продуктов синтеза при совместном осаждении CdS и PbS определяется задаваемыми условиями проведения процесса. Так, в работах [67, 68] сообщается об осаждении однофазных слоев в виде пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава. Наряду с этим в исследовании [34] выявлено наличие в осажденных пленках кроме  $Cd_xPb_{1-x}S$  еще двух самостоятельных фаз: PbS и CdS. Авторы отмечают, что полученные экспериментальные данные не позволяют сделать четкий вывод, что осажденные слои являются исключительно твердыми растворами  $Cd_xPb_{1-x}S$  для всего диапазона составов x от 0 до 1. Их образование, по мнению исследователей, происходит только в условиях, близких к осаждению фаз индивидуальных сульфидов PbS и CdS. В остальных случаях осаждается механическая смесь (CdS)<sub>x</sub>(PbS)<sub>1-x</sub>, состав которой определяется условиями синтеза. Вызывает сомнение заявление авторов [32, 70] о получении химическим осаждением пленок Cd<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>S и Cd<sub>0.825</sub>Pb<sub>0.175</sub>S, поскольку отсутствуют какие-либо экспериментальные доказательства образования твердых растворов таких составов. Это вполне объяснимо приводит к несоответствию между приведенным формульным составом и значением ширины запрещенной зоны [32], а на рентгенограммах в [70] фиксируются только рефлексы CdS и PbS. Аналогично в [155] при осаждении получена фактически двухфазная композиция индивидуальных сульфидов  $(PbS)_{1-x}(CdS)_x$ , поскольку не наблюдается непрерывного изменения параметра решетки и фундаментальной оптической щели.

В связи с этим, при достаточно большом числе публикаций по химическому осаждению слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  следует отметить значительную противоречивость результатов, а самое главное – отсутствие каких-либо объяснений о невозможности получения ограниченных твердых растворов замещения в системе CdS-PbS в пересыщенном состоянии. Это связано, конечно, не только с многостадийностью и многофакторностью процесса химического осаждения, но и с

недостаточным пониманием механизма формирования фазы  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Необходимо понять, что в реакционной системе при определенном соотношении солей металлов существует некая предельная концентрация соли кадмия, способная создавать в процессе фазообразования критические условия, не позволяющие системе развиваться линейно дальше.

Попытаемся внести бо́льшую ясность в процесс формирования твердых растворов химическим осаждением. Общим для подобных систем является наличие обратных связей – когда протекание химических реакций оказывает влияние на свойства среды, в которой происходит реакция, что, в свою очередь, изменяет скорость реакции. Когда микроскопические процессы образования и роста новой фазы в виде бинарного CdS помимо твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S в силу наличия особых связей, обусловленных нелинейностью системы, начнут выступать кооперативно, действуя согласованно, в системе станет возможным формирование нового динамического состояния – диссипативной структуры. Диссипативная самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных структур на более высоком иерархическом уровне, чем уровень организации исходной системы. Теория диссипативной самоорганизации основывается на случайном поведении системы в критической точке (точке бифуркации), и, следовательно, предполагает случайности в организации морфологии и свойствах возникающих структур.

самоорганизации Основным процессов диссипативной признаком является кооперативное поведение системы на микроуровне. Диссипативная система может образовать упорядоченные структуры вследствие того, что внешние ограничения (концентрационный градиент) удерживают систему вдали от состояния равновесия. Необходимым условием проявления процессов самоорганизации является наличие нескольких (как минимум двух) противонаправленных градиентных полей одной размерности, формирующих минимум энергии как функцию расстояния (или времени) в процессах пространственной (или временной) самоорганизации. Причем чем более выраженным является минимум энергии, тем большую степень упорядочения будут проявлять организованные структуры. Благодаря нелинейному характеру процессов в приповерхностных слоях обсуждаемых соединений проявляется множество неустойчивых состояний И возникает самоорганизация разнообразных диссипативных структур. Эти процессы, как правило, определяются некоторыми критическими значениями управляющих параметров, зависящими от свойств среды. Рассмотрение различных самоорганизованных систем показывает, что в образовании любой структуры задействовано как минимум две градиентных силы. При этом размерность периодической структуры коррелирует с размерностью градиентных полей. Так, формирование пленок пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  обусловлено, вероятно, наличием градиента концентраций ионов кадмия и свинца в реакционной системе, наличием с их участием конкурирующих реакций и

минимизацией размеров частиц тонкопленочной твердой фазы. Очевидно, что в основе всего этого находятся величины химических потенциалов образования соединений.

Повышение концентрации соли кадмия в реакционной системе от докритического до сверхкритического значения изменяет устойчивость системы и порождает направленно протекающий макроскопический процесс приближения к стационарному состоянию путем формирования новой фазы. При превышении порогового (критического) значения содержания CdAn<sub>n</sub> в реакционной системе (точки бифуркации) характер увеличения содержания кадмия *x* в структуре  $Cd_xPb_{1-x}S$  качественно меняется. Об этом свидетельствует описанный в настоящей работе путь линейной эволюции морфологических и структурных характеристик пленок твердых растворов при плавном увеличении концентрации соли кадмия от 0.01 до 0.08 моль/л с появлением предкритического состояния в системе при достижении концентрации 0.08 моль/л.

Процессы химического осаждения тонкопленочных слоев в системе CdS-PbS с образованием пересыщенных твердых растворов замещения представляют большой интерес, так как позволяют относительно просто создавать условия, обеспечивающие самоорганизацию системы и, как следствие, получение тонкопленочных материалов с многообразными морфологическими и структурными свойствами. Если учесть, что неравновесные (метастабильные) состояния материалов зачастую обладают уникальными физическими и функциональными свойствами и их можно «заморозить» на длительное время, то становится понятным наш интерес к кинетике формирования пленок пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ .

Как было показано в Главе 2, наблюдается резкое снижение толщины слоев с 1000, 1240 и 1140 нм, полученных при 0.08 моль/л CdAn<sub>n</sub>, до 675, 390 и 290 нм при повышении содержания солей кадмия в реакционной ванне до 0.1 моль/л, то есть в 1.5-3.9 раза. Поэтому необходимость оценки изменений количественных характеристик тонкопленочных соединений в системе CdS-PbS, полученных при концентрации 0.1 моль/л в реакторе солей кадмия (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CdSO<sub>4</sub>), способствовала проведению их комплексных исследований.

### 4.1 Структурные исследования

Для исследования кристаллической структуры пленок, синтезированных при 0.1 моль/л CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) на кварцевых подложках, была привлечена рентгеновская дифракция, выполненная на дифрактометре PANalytical Empyrean. Экспериментальный профиль рентгенограмм (см. рисунок 4.1) исследуемых соединений, в частности, исходной пленки PbS и пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных из реакционных смесей в присутствии 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (б), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (в) и CdSO<sub>4</sub> (г), описывали с использованием модели кристаллической решетки

типа каменой соли NaCl (*B*1) путем варьирования параметра, координат атомов, заполнения позиций, фона, формы и ширины рефлексов. При необходимости вводили поправки на преимущественную ориентацию зерен, анизотропию. Были проведены расчеты внутренних микродеформаций, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в изотропном и анизотропном варианте, основанные на экстраполяционном уравнении Уильямсона-Холла [114].

Дифракционные картины показали, что все пленки являются поликристаллическими. Для описания рентгенограммы исходного соединения PbS использована однофазная модель с учетом уширения рефлексов и введением поправки на текстурированность. Анализ остальных трех рентгенограмм был выполнен с учетом диффузного рассеяния от аморфного материала в двухфазной модели, причем области рентгенограмм с аппаратурными пиками исключены из рассмотрения. Также дополнительно была использована модель с анизотропным уширением рефлексов основной фазы B1. Благодаря использованию таких моделей была повышена точность при описании профилей экспериментальных рентгенограмм и соответственно структурных параметров пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ .



Рисунок 4.1 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (огибающие линии) рентгенограммы исходной пленки PbS (а) и пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных на кварцевые подложки из реакционных смесей, содержащих  $Cd(CH_3COO)_2$  (б),  $Cd(NO_3)_2$  (в) и  $CdSO_4$  (г) 0.1 моль/л. Нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы *B*1 (верхние на б, в, г) и гексагональной фазы *B*4 (нижние на б, в, г). На вставках приведены зависимости  $\beta(2\theta)$ соз $\theta$  от sin $\theta$  в одном масштабе для удобства сравнения.
На рентгенограмме исходной пленки PbS (см. рисунок 4.1 а) присутствуют только рефлексы кубической гранецентрированной решетки типа NaCl (B1, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с периодом элементарной ячейки 0.59348(1) нм. На рентгенограммах совместно осажденных пленок сульфидов свинца и кадмия также присутствуют основные дифракционные отражения кубической фазы B1. Об образовании твердых растворов в системе CdS-PbS свидетельствует смещение всех дифракционных отражений в область бо́льших углов 2 $\theta$ , сопровождающееся небольшим уменьшением периода  $a_{B1}$  кубической решетки PbS от 0.59348 до 0.59028 нм (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 0.59012 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и 0.58986 нм (CdSO<sub>4</sub>) при замещении свинца кадмием (см. Таблицу 4.1).

4.1 Ha рисунке дополнительно показана минимальная разница между экспериментальными (кружки) и расчетными (огибающие линии) рентгенограммами исходной пленки PbS (а) и пленок CdPbS (б, в, г), подтверждающая высокую точность выполненного полнопрофильного анализа. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы В1 (верхние на б, в, г) и гексагональной фазы В4 (нижние на б, в, г). Состав твердого раствора оценивали по изменению параметра решетки, применяя правило Вегарда [108, 156], согласно которому мольная доля кадмия определяется, используя параметры кристаллических решеток изоструктурных соединений сульфида свинца *а*<sub>Pbs</sub> и сульфида кадмия *a*<sub>Cds</sub>, а также твердого раствора замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S *a*<sub>TP3</sub>. Это правило справедливо при условии одинакового типа решетки индивидуальных фаз PbS и CdS. Поэтому, как отмечалось нами в Главе 3, сульфид кадмия CdS с кубической решеткой B1 имеет постоянную кристаллической решетки  $a_{CdS} = 0.546$  нм. Согласно оценкам, сделанным с помощью минимизации рентгенограмм, с одной стороны, и по изменению периода решетки, с другой стороны, синтезированные твердые растворы имеют следующие составы: Cd<sub>0.067</sub>Pb<sub>0.933</sub>S (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), Cd<sub>0.071</sub>Pb<sub>0.929</sub>S (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), Cd<sub>0.076</sub>Pb<sub>0.924</sub>S (CdSO<sub>4</sub>). То есть по степени обогащения твердого раствора сульфидом кадмия использованные в реакционной смеси его соли можно расположить в ряд:  $CdSO_4 > Cd(NO_3)_2 >$ Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Приведенная последовательность солей по степени их нуклеофильности, являющейся проявлением поверхностной плотности заряда, как показано нами в Главе 3, соответствует общему лиотропному ряду, имеющихся в их составе анионов. Нами показано, что работает механизм активации тиомочевины за счет нуклеофильного присоединения анионов к атому углерода в ее составе с образованием промежуточного реакционного комплекса "тиомочевина (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS – ион металла (Cd<sup>2+</sup>) – нуклеофил (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)". Повышение реакционной способности тиомочевины в этом случае в большей степени отразится на скорости образования сульфида кадмия из-за более значительной поляризации связи углерод-сера в ее комплексе с кадмием. Это повлияет на перераспределение скоростей образования

индивидуальных фаз сульфидов в пользу последнего, увеличивая долю CdS в составе твердого раствора в установленной выше последовательности.

Таблица 4.1 – Параметр кристаллической решетки (*a*), содержание кадмия (*x*), доля зерен с преимущественной ориентацией пленок ( $T_{111}$ ), микродеформации по разным кристаллографическим направлениям ( $\Delta d/d$ ) и их усредненные значения в объеме пленки ( $<\Delta d/d>$ ), размер областей когерентного рассеяния (*D*).

пленка	PbS	Cd(CH	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		CdSO <sub>4</sub>		
		<i>B</i> 1	<i>B</i> 4	<i>B</i> 1	<i>B</i> 4	<i>B</i> 1	<i>B</i> 4
<i>а</i> <sub><i>B</i>1</sub> ±0.00001, нм	0.59348	0.59028	<i>a</i> =0.4071 <i>c</i> = 0.6480	0.59012	a = 0.4049 c = 0.6578	0.58986	a = 0.4048 c = 0.6581
x, в Cd <sub>x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S	0	0.067	-	0.071	-	0.076	-
T(111), %	36.2	37.5	-	34.6	-	36.6	-
$\begin{array}{c} \Delta d/d, \times 10^{-4} \\ 111 \\ 200 \\ 220 \\ 311 \\ 331 \\ 422 \end{array}$	10.3 10.3 10.3 10.3 10.3 10.3 10.3	16.4 15.6 16.2 16.0 16.2 16.2		31.5 23.8 29.7 27.7 30.3 29.7		28.2 20.0 26.4 24.2 26.9 26.4	
$<\Delta d/d>, \times 10^{-4}$	10.3	16.1	-	28.5	-	27.8	-
<i>D</i> , нм	254	~1000	33	330	17	312	7.5

Стоит обратить внимание, что дифракционная картина пленок, полученных соосаждением сульфидов свинца и кадмия (см. рисунок 4.1 б, в, г), более сложная, чем в исходном образце PbS. Отчетливо видно, что вместо изотропного фона (см. рисунок 4.1 а) на рентгенограммах обсуждаемых пленок наблюдается сильное диффузное гало от аморфного материала, а также 2 набора рефлексов от двух кристаллических фаз:  $Cd_xPb_{1-x}S$  (кубическая структура *B*1, пр. гр.  $Fm\overline{3}m$ ) и CdS (гексагональная структура *B*4, пр. гр.  $P6_3mc$ ). Для наглядности на рисунке 4.2 показаны фрагменты рентгенограмм пленок, синтезированных из реакционных смесей, содержащих различные соли кадмия: Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (a), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (б), CdSO<sub>4</sub> (в).



Рисунок 4.2 – Фрагменты рентгенограмм трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), синтезированных из реакционных смесей, содержащих различные соли кадмия:  $Cd(CH_3COO)_2$  (a),  $Cd(NO_3)_2$  (б),  $CdSO_4$  (в).

Из интенсивностей рефлексов видно, что объем кристаллической фазы Cd<sub>y</sub>S примерно одинаков. Экспериментальные параметры элементарной ячейки гексагонального сульфида кадмия Cd<sub>y</sub>S (a = 0.4048-0.4071 нм, c = 0.6480-0.6581 нм) несколько меньше значений, (a = 0.4094 нм, c = 0.6709 нм) приведенных в литературе [157]. Возможно, это связано с тем, что при образовании этой фазы из-за разности объемов кристаллических решеток кварцевой подложки и синтезированной пленки под действием внешнего давления возникает сжатие тонкопленочного слоя. Аналогичный эффект уменьшения параметров и объема элементарной ячейки обнаружен для монокристалла гексагонального CdS [158].

При анализе интенсивностей дифракционных отражений пленки PbS было обнаружено, что интенсивности рефлексов от плоскостей типа (*hhh*) превышают теоретические для расчета порошкового образца, указывая на наличие преимущественной ориентации зерен в плоскости пленки. Введением в расчет поправки на текстуру  $T_{(111)}$  было установлено, что зерна частично упорядочены (~36%) кристаллографической плоскостью (111). Аналогичным оказался тип преимущественной ориентации зерен (111) трехфазных пленок (см. Таблицу 4.1), параллельных плоскости подложки, а также их количество (34.6-37.5%). То есть произошло изменение кристаллографической ориентации зерен, формирующих однофазные пленки  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученные из реакционных смесей с содержанием от 0.01 до 0.08 моль/л соли кадмия.

На рентгенограммах трехфазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный) наблюдается уширение всех дифракционных отражений. В качестве примера на рисунке 4.3 приведен экспериментальный и эталонный вид рефлекса (311) обсуждаемых слоев.



Рисунок 4.3 – Экспериментальный (кружки) и теоретический (внутри) профили эталонного образца рефлекса (311) трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), полученных при использовании в реакционной ванне  $Cd(CH_3COO)_2$  (a),  $Cd(NO_3)_2$  (б),  $CdSO_4$  (в).

При исследовании рентгенограмм синтезированных пленок были рассмотрены две причины уширения дифракционных отражений: малый размер областей когерентного рассеяния D и внутренние микродеформации  $\Delta d/d$ . Наглядное представление о причине уширения рефлексов дает построение зависимостей  $\beta(2\theta) \times \cos\theta = f(\sin\theta)$  согласно уравнению Уильямсона-Холла [114], которые показаны в одном масштабе на вставках рисунка 4.1. На вставке рисунка 4.1 а наблюдается линейная зависимость  $\beta(2\theta) \times \cos\theta$  от  $\sin\theta$ , имеющая небольшой угол наклона, которая на оси ординат отсекает отрезок при sinθ, стремящийся к нулю. Это указывает на наличие обеих причин – микродеформации (наклон линии) и небольшой размер ОКР (отрезок, отсекаемый на оси ординат). Причем все точки хорошо укладываются на линейную зависимость  $\beta(2\theta) \times \cos\theta = f(\sin\theta)$ , что говорит об изотропности микродеформаций и OKP. На рентгенограммах пленок, синтезированных из реакционной ванны, содержащей ацетат кадмия (см. вставку на рисунке 4.1 б), угол наклона рассматриваемой зависимости увеличился, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, уменьшился. Это свидетельствует о росте микродеформаций в объеме трехфазной пленки и об увеличении ОКР. На рентгенограммах пленок, полученных из реакционных смесей, содержащих соли нитрата и сульфата кадмия, угол наклона линейной зависимости  $\beta(2\theta) \times \cos\theta = f(\sin\theta)$  и отсекаемые на оси ординат отрезки изменились, а экспериментальные точки отклоняются от средней линейной зависимости. Обнаруженная нерегулярность расположения экспериментальных точек указывает на наличие анизотропии микродеформаций вдоль различных кристаллографических направлений. Действительно, соединив точки прямой для пространственных кристаллографических направлений [*hhh*] и [*h00*], верхняя и нижняя линии на вставках рисунка 4.1 в и г, можно увидеть, что угол наклона отличается, указывая на различную величину микродеформаций вдоль этих направлений. Авторы работ [117, 119] полагают, что деформационная анизотропия уширения рефлексов в пленках может быть вызвана наличием дефектов и дислокаций. В то же время проведенные

прямые линии сходятся в одной точке на оси ординат, определяя размер ОКР и отражая изотропность формы зерен, формирующих пленку.

Однако существенные различия наблюдаются в размерах ОКР как в исходной пленке PbS, так и в трехфазных слоях (Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный)). Фиксируется уменьшение размеров областей когерентного рассеяния OKP (*D*) твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S c *D* ~1000 нм (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) до 330 нм при использовании Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с постепенным уменьшением до 312 нм (CdSO<sub>4</sub>). Заметно снижается OKP (*D*) и во второй фазе – Cd<sub>y</sub>S с 33 до 17 и 7.5 нм соответственно при введении в реактор указанных солей кадмия.

Величина микродеформаций достаточно мала в бинарной пленке PbS ( $\Delta d/d = 10.3 \times 10^{-4}$ ), в которой они изотропны. Незначительно увеличиваются микродеформации до  $\Delta d/d = 16.1 \times 10^{-4}$  в объеме пленки твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученной из ванны, содержащей ацетат кадмия, и начинает проявляться анизотропия в распределении микродеформаций по кристаллографическим направлениям (см. Таблицу 4.1). При синтезе пленок из растворов с солями Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CdSO<sub>4</sub> анизотропия микродеформаций нарастает, составляя 28.5×10<sup>-4</sup> и 27.8×10<sup>-4</sup> (см. Таблицу 4.1). Это наглядно демонстрируют вставки на рисунке 4.1.

Выявленные особенности фазового состава и свойств полученных пленок, как отмечено выше, являются следствием различной степени активации тиомочевины в результате нуклеофильного присоединения анионов и отличающейся устойчивости образующихся в системе промежуточных реакционных комплексов "Me<sup>2+</sup> – (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS – An<sup>n–</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2–</sup> NO<sub>3</sub><sup>–</sup> CH<sub>3</sub>COO<sup>–</sup>)" в условиях конкурирующего характера взаимодействия кадмия и свинца с тиомочевиной.

## 4.2 Морфологические и топологические особенности

Как известно, большое влияние на свойства синтезированных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  оказывает морфология поверхности. Для ее изучения использованы растровая электронная и атомносиловая микроскопии. Общее представление о микроструктуре трехфазной пленки  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), сформированной на кварцевой подложке из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$ , дает ее микроизображение в разрезе, приведенное на рисунке 4.4. Как видно из рисунка, на подложке из кварцевого стекла расположен подслой бесформенной массы, на котором лежат микрокристаллы, хорошо ограненные, имеющие форму тетраэдров, плюс отдельные небольшие образования размером ~10-20 нм. Эти данные хорошо согласуются с рентгеноструктурными исследованиями этой пленки, где также видны три фазы – аморфная и ~30% объема занимает фаза  $Cd_xPb_{1-x}S$  и 5% нанокристаллической фазы CdS (см. рисунки 4.1 б и 4.2 а).



Рисунок 4.4 – Микроизображение разреза пленки  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), осажденной на кварцевую подложку из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$ ).

Трансформацию морфологии в виде плоских 2D изображений пленок трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), полученных при использовании различных солей кадмия ( $Cd(CH_3COO)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $CdSO_4$ ) в реакционной ванне, демонстрирует рисунок 4.5.



Рисунок 4.5 – Электронно-микроскопические изображения пленок трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), полученные химическим осаждением из реакционных смесей, содержащих  $Cd(CH_3COO)_2$  (а),  $Cd(NO_3)_2$  (б),  $CdSO_4$  (в). Стрелками показаны глобулы.

Как видно из микроизображений, тонкопленочные трехфазные композиции  $(Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS (аморфный))$  сформированы из кристаллитов полиэдрической формы размером от 0.2 до 1.0 мкм и межкристаллитного пространства, включающего глобульные образования диаметром 0.3-0.7 мкм (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) и 0.15-0.30 мкм (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), неравномерно распределенные по поверхности подложки. Межкристаллитное пространство в случае

использования соли CdSO<sub>4</sub> представляет аморфную фазу и также содержит глобульные образования.

Для более четкого понимания микроструктуры в качестве примера показана поверхность пленки (Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный)) из раствора ацетата кадмия, снятая под углом 80 градусов (см. рисунок 4.6). В основном видны тетраэдрические зерна, наполовину внедренные в межкристаллитное пространство. Можно сказать, что они характеризуются текстурой, в которой кристаллиты ориентированы плоскостью (111)<sub>*B*1</sub> вдоль подложки. Визуально это проявляется в виде кристаллитов, направленных вершиной куба перпендикулярно плоскости, что согласуется с текстурой (111)<sub>*B*1</sub>, установленной рентгеноструктурным анализом.



Рисунок 4.6 — Микроизображение поверхности пленки  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), осажденной на кварцевую подложку из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$ ), полученное под углом 80 градусов.

Для определения природы межкристаллитного пространства были получены дополнительно изображения индивидуальной пленки CdS (см. рисунок 4.7 а). Тонкая аморфная пленка CdS имеет рыхлую структуру, так как она образована из неоднородных глобул размером 250-300 нм, которые в свою очередь состоят из мелких наночастиц (20-30 нм). Точно также выглядит и межкристаллитное пространство пленки  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), осажденной на кварцевую подложку из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), подтверждая его аморфную природу (см. рисунок. 4.7 б).



Рисунок 4.7 – Фрагмент микроизображений аморфной пленки CdS (a) и трехфазной пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный), осажденной на кварцевую подложку из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) (б).

Для получения более подробной информации о микрорельефе поверхности трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), количественной оценке их параметров был применен метод атомно-силовой микроскопии с использованием зондового микроскопа Ntegra Prima. Трехмерные топографические изображения обсуждаемых пленок, полученных из реакционных смесей с содержанием 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (a), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (б), CdSO<sub>4</sub> (в), зарегистрированные в областях сканирования типичных участков размерами 5×5 мкм приведены на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 — Трехмерные ACM изображения трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), осажденных на кварцевые подложки из реакционных смесей с содержанием 0.1 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$  (а),  $Cd(NO_3)_2$  (б),  $CdSO_4$  (в). Размер скана — 5×5 мкм.

Хорошо видны на фоне сплошного межкристаллитного пространства зерна тетраэдрической формы, частично утопленные, сечением порядка 700-900 нм и высотой в пределах 600-760 нм. Их плоскости (111) в основном совпадают с плоскостью подложки,

116

подтверждая текстуру (111)<sub>B1</sub>. При увеличении масштаба наблюдаются глобульные нанообразования между крупными зернами Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S (см. рисунок 4.9).



Рисунок 4.9 – Фрагменты сканов ACM трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный), полученных химическим осаждением из реакционных смесей, содержащих 0.1 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$  (а),  $Cd(NO_3)_2$  (б),  $CdSO_4$  (в). Фрагмент скана 5×5 мкм увеличен в 2.5 раза.

Особенности ACM-изображений трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный) согласуются с данными электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучаемых пленок. Результаты количественной обработки ACM-изображений с помощью программного продукта Gwyddion-2.55, заключающейся в оценке амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности (средней  $R_t$  и максимальной  $R_Z$  высот профиля поверхности, квадратичной  $R_q$  и арифметической шероховатостей  $R_a$ , коэффициента асимметрии  $R_{sk}$ ) и фрактальной размерности, приведены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры микрорельефа участков поверхности размером  $5 \times 5$  мкм трехфазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный), полученных химическим осаждением из реакционных смесей, содержащих 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>.

Соль кадмия	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	$Cd(NO_3)_2$	CdSO <sub>4</sub>
Среднеквадратическая шероховатость $R_q$ , нм	120	105	123
Средняя высота профиля <i>R</i> <sub>t</sub> , нм	301	250	292
Максимальная высота профиля <i>R</i> <sub>z</sub> , нм	757	606	745
Коэффициент асимметрии <i>R</i> <sub>sk</sub>	0.77	0.65	0.30
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, <i>D</i> <sub>c</sub>	2.28	2.28	2.28
Фрактальная размерность по методу триангуляции, <i>D</i> t	2.36	2.35	2.37

Стоит отметить, что для исследуемых трехфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$ (аморфный) характерны достаточно резкие перепады высот рельефа, о чем свидетельствует значительная разница между максимальной  $R_Z$  и средней  $R_t$  высотами профиля поверхности, которая составляет 637 (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 486 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 622 (CdSO<sub>4</sub>) нм. Это указывает на существенную неоднородность рельефа поверхности особенно для пленок, полученных в присутствии ацетата и сульфата кадмия.

Коэффициент асимметрии  $R_{sk}$ , характеризующий фрагменты островков относительно высокого участка на пленке, представляет несимметричность распределения, то есть меру скошенности поверхности зерен, из которых сформирован слой. Положительные значения коэффициента асимметрии  $R_{sk}$  поверхности всех исследуемых пленок свидетельствуют о наличии более вытянутой правосторонней асимметрии максимальной ординаты зерен. Однако более чем в 2 раза коэффициент асимметрии меньше для пленки, сформированной в присутствии сульфата кадмия в реакторе, свидетельствует об ее высокосимметричной кристаллической структуре.

Одной из основных особенностей химического осаждения, протекающего в «мягких» неравновесных условиях, является приобретение системой высокой избыточной свободной энергии Гиббса, преобладающий вклад в которую вносит поверхностная составляющая, росту которой способствует физико-химическая природа сульфидной фазы, обладающей достаточно большим поверхностным натяжением – 0.5-3.0 Дж/м<sup>2</sup> [74]. В подобных системах, способных обмениваться с окружающей средой энергией, но не веществом, самопроизвольный характер протекающих процессов определяется их стремлением к уменьшению энергии Гиббса. В связи с этим система становится склонной к образованию диссипативных структур [159], то есть высокоупорядоченных самоорганизующихся образований в системах, далеких от равновесия. Возникновение диссипативных систем связано с особенностями кинетики конденсации из реакционной смеси, используемой в настоящей работе, в частности, в условиях избытка соли кадмия (0.1 моль/л) по сравнению с солью свинца (0.04 моль/л). Образовавшиеся зародыши твердого раствора продолжают расти, при этом область вблизи растущих кристаллов обедняется обоими компонентами смеси, в том числе, ионами свинца, которые диффундируют из прилежащих областей в сторону образующегося кристалла, вследствие чего их концентрация в этой области уменьшается, причем в большей степени по ионам свинца. По этой причине в непосредственной близости от образовавшихся кристаллов новые зародыши твердого раствора не могут формироваться. Таким образом, градиент концентрации соли свинца является управляющим параметром системы: в системе создаются очень высокие пересыщения по сульфиду кадмия, скорость образования зародышей которого существенно превышает скорость образования сульфида свинца. А при достижении критического значения система переходит в точку бифуркации, которая представляет собой переломный, критический момент в развитии системы. Система осуществляет выбор пути, сопровождающийся появлением новых связей и исчезновением старых, изменениями типа связей, изменением структурного и элементного состава. В частности, кадмию термодинамически выгоднее образовать индивидуальную фазу наноструктурированного CdS с одновременным снижением кадмия x с 0.09 до 0.07 в составе пленок твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных из реакционных смесей при достижении содержания 0.1 моль/л CdAn<sub>n</sub>.

Поэтому для лучшего понимания формирования трехфазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS имеющих структурные неоднородности, необходим расчет фрактальной (аморфный), размерности, количественно оценивающей структуру поверхности пленки, степень заполнения пространства веществом, масштабную инвариантность и самоподобие формы, а также меру хаотичности структуры. Для определения фрактальной размерности тонкопленочных слоев была проведена компьютерная обработка ACM изображений с использованием программы Gwyddion-2.55. Как и в Главе 2 для определения фрактальной размерности использовали метод подсчета кубов и метод триангуляции. Фрактальная размерность исследуемых пленок для области сканирования 5×5 мкм, полученная с помощью метода подсчета кубов, составила  $D_c = 2.28$ , а методом триангуляции –  $D_t = 2.35 - 2.37$ . Вычисление величины методом триангуляции заключается в последовательной аппроксимации поверхности исследуемого участка набором пирамид, наблюдаемых на рисунке 4.9, и измерением площади их боковых поверхностей, свидетельствующих об образовании развитой поверхности. Это подтверждают, как электронномикроскопические (см. рисунки 4.4 – 4.6), так и АСМ изображения (см. рисунки 4.8 и 4.9). Согласно [83] значения D применительно к механизму образования пленок являются следствием процесса, протекающего по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1.

## 4.3 Энергодисперсионный элементный анализ

Хорошо известно, что все свойства как структурные, так и физические зависят не только от химического состава пленки, но и от распределения элементов по объему полупроводникового слоя. Как показали рентгеноструктурные исследования, пленки состоят из аморфной фазы с ближним порядком по типу гексагональной решетки CdS, кристаллической гранецентрированной кубической фазы твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S и небольшого числа наночастиц с гексагональной структурой Cd<sub>v</sub>S. Для подтверждения этого был выполнен EDX анализ трехфазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный), осажденных на кварцевые подложки из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л солей кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $CdSO_4$ .

В качестве примера на рисунке 4.10 приведено электронно-микроскопическое изображение трехфазной пленки Cd<sub>0.07</sub>Pb<sub>0.93</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный), полученной из реакционной смеси с 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, с указанием мест локального элементного анализа, которые представляли собой участки кристаллитов, глобульных образований и межкристаллитного пространства. Как видно из EDX анализа, содержание основных элементов

(Cd, Pb, S) в кристаллитах, глобулах и в промежутках между ними существенно отличается при сохранении стехиометрии между суммой металлов и серы (см. рисунок 4.10).



Анализ всех элементов, ат.%						
Точки	S	Cd	Pb			
	кристаллиты					
1	49.53	4.28	46.19			
2	49.35	6.72	43.92			
3	51.43	10.02	38.56			
4	49.67	25.80	24.53			
	межкристаллитное					
	пространство					
5	48.51	50.02	1.47			
6	49.04	49.03	1.94			
7	49.22	49.45	1.33			
	глобулы					
8	49.55	18.12	32.34			
9	49.44	18.59	31.97			
10	50.07	33.65	16.28			

Рисунок 4.10 – Микроизображение трехфазной пленки Cd<sub>0.07</sub>Pb<sub>0.92</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный), полученной из реакционной смеси, содержащей 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, с указанием областей локального энергодисперсионного анализа и результаты элементного анализа.

Наибольшая неоднородность по элементному составу характерна кристаллитам (точки 1-4), включающим от 4.28 до 25.80 ат.% кадмия, соответственно содержание свинца в них колеблется от 46.19 до 24.53 ат.% при сохранении катионно-анионной стехиометрии. По составу глобул (точки 8 и 9) в пределах ошибки метода анализа идентичны, содержание свинца (31.97-32.34 ат.%) превышает примерно в 2 раза количество кадмия (18.12-18.59 ат.%). Более обогащенной по кадмию (49.03-50.02 ат.%) и мало содержащей свинец фазой (1.33-1.94 ат.%) при соотношении суммы металлов к сере, равном 1.04, выступает поверхность прилежащего к подложке слоя, обозначенная цифрами 5-7. Усредненное содержание элементов в рассматриваемой пленке дает спектр 10, где соотношение суммы металлов к халькогену (Cd+Pb)/S фактически равно 1.

Аналогичные эксперименты, включающие электронно-микроскопические исследования с EDX анализом, выполнены и для трехфазных пленок, синтезированных из реакционной смеси с содержанием 0.1 моль/л нитрата и сульфата кадмия. Они приведенные на рисунках 4.11 и 4.12.



Анализ	Анализ всех элементов, ат.%							
Точки	S	Cd	Pb					
1	51.92	48.08	0.00					
2	51.81	48.19	0.00					
3	51.49	48.51	0.00					
4	52.44	47.56	0.00					
5	50.26	49.74	0.00					
среднее	51.58	48.42						
6	49.49	19.64	30.88					
7	49.37	19.72	30.91					
8	51.88	20.05	28.07					
9	50.29	8.44	41.28					
10	50.56	16.69	32.75					
среднее	50.32	16.91	32.78					

Рисунок 4.11 – Микроизображение трехфазной пленки Cd<sub>0.07</sub>Pb<sub>0.93</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный), полученной из реакционной смеси, содержащей 0.1 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, с указанием областей локального энергодисперсионного анализа и результаты элементного анализа.



Анализ всех элементов, ат.%							
Точки	S	Cd	Pb				
1	49.64	50.36	0.00				
2	50.82	49.18	0.00				
3	51.55	48.45	0.00				
4	50.24	49.76	0.00				
5	51.08	48.92	0.00				
среднее	50.67	49.33					
6	49.72	6.11	44.17				
7	52.52	7.39	40.09				
8	51.06	9.69	39.24				
9	50.15	9.28	40.57				
10	50.32	4.86	44.82				
среднее	50.75	7.47	41.78				

Рисунок 4.12 – Микроизображение трехфазной пленки Cd<sub>0.08</sub>Pb<sub>0.92</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный), полученной из реакционной смеси, содержащей 0.1 моль/л CdSO<sub>4</sub>, с указанием областей локального энергодисперсионного анализа и результаты элементного анализа.

Результаты элементного анализа трехфазных композиций Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный), в частности, кристаллитов, межкристаллитного пространства, а для пленки, синтезированной из ванны, содержащей Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, еще и глобульных образований приведены в (см. Таблицу 4.3). Из-за малого размера глобульных образований при использовании в реакционной ванне солей Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CdSO<sub>4</sub> их проанализировать не удалось. Как видно из

результатов EDX анализа, содержание основных элементов (Cd, Pb, S) в кристаллитах, глобулах и в промежутках между ними существенно отличается. Анализируя эти данные, можно говорить о наличии в кристаллитах обсуждаемых пленок некоторого избытка по аниону, содержание которого находится в интервале от 50.1 до 50.7 ат.%, превышая сумму металлов (Cd + Pb). Аналогичные результаты получены и для межкристаллитного пространства в пленках, синтезированных с использованием нитрата и сульфата кадмия, содержание серы, в которых составило соответственно 51.6 и 50.7 ат.%. Особый интерес представляют пленки, сформированные в присутствии ацетата кадмия, в которых обнаружен дефицит халькогена (S) как в межкристаллитном пространстве (48.9 ат.%), так и в глобульных образованиях (49.5 ат.%). В межкристаллитном пространстве помимо кадмия и серы обнаружен еще и свинец (1.6 ат.%).

	Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>		$Cd(NO_3)_2$		CdSO <sub>4</sub>				
Область анализа	Элементы, ат.%								
	Pb	Cd	S	Pb	Cd	S	Pb	Cd	S
Кристаллиты	42.9	7.0	50.1	42.5	7.2	50.3	41.8	7.5	50.7
Глобулы	32.1	18.4	49.5	-	-	-	-	-	-
Межкристаллитное пространство	1.6	49.5	48.9	_	48.4	51.6	-	49.3	50.7

Таблица 4.3 – Результаты EDX анализа трехфазных композиций Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный).

Предполагая, что кристаллиты представляют фазу твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ (x = 0.06-0.07), а по результатам EDX анализа в их формульном составе  $Cd_{0.14}Pb_{0.86}S$ ( $Cd(CH_3COO)_2$ ),  $Cd_{0.14}Pb_{0.85}S$  ( $Cd(NO_3)_2$ ),  $Cd_{0.15}Pb_{0.84}S_{1.01}$  ( $CdSO_4$ ) наблюдаемое превышение содержания замещающего компонента может быть связано согласно [160] с наличием на их гранях островковых образований CdS. Второй причиной, объясняющей превышение содержания кадмия в кристаллитах, может быть тот факт, что глубина проникновения электронного пучка при EDX анализе больше толщины исследуемых пленок, то есть одновременно с кристаллитом анализируется аморфный слой сульфида кадмия, на котором они сформированы.

В качестве еще одной причины различия содержания кадмия, определенного EDX и XRD, можно предположить, что часть ионов кадмия занимает межузельные позиции. Если ионы кадмия занимают междоузлия, параметр решетки должен быть больше, чем параметр в случае, когда все ионы кадмия находятся в позициях свинца, поэтому содержание кадмия занижено. Существует множество примеров появления междоузельных атомов при легировании PbS элементами меньшего размера. Например, в работе [161] было показано, что увеличение или уменьшение параметра решетки PbS при легировании Hg было связано с изменением распределения атомов ртути в решетке.

## 4.4 Оже-спектроскопия

Для более детального изучения элементного состава приповерхностных слоев и на некоторой глубине были использованы результаты Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). На поверхности обзорных ОЭС-спектров всех исследованных пленок обнаружены атомы кислорода, присутствие которого связано с окислением поверхности, а наличие атомов углерода обусловлено естественными поверхностными загрязнениями.

Для удаления углеродных загрязнений и окисленного слоя проводилось травление пленок в течение 1 мин на глубину 5 нм ионами аргона. После ионного травления обзорные ОЭСспектры, представленные на рисунке 4.13, свидетельствуют об отсутствии в глубине атомов углерода и кислорода, предел обнаружения которых составляет около 1 ат.%.

На обзорном Оже-спектре поверхности пленки PbS (см. рисунок 4.13 б) отчетливо видны пики свинца: узкий в низкоэнергетической области 90-94 эВ и относительно слабый в области средних энергий (249 и 267 эВ) [87]. На ОЭС-спектре CdS (см. рисунок 4.13 а) обнаружены пики, кадмия (376, 382 эВ), согласующиеся с литературными сведениями [162]. На ОЭС-спектрах пленок PbS и CdS наблюдаются атомы серы, отвечающие энергетическому состоянию (152 эВ). Эти бинарные соединения использованы нами для обрабоки профилей распределения атомов по глубине тонкопленочных трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS+CdS$  (аморфный).

Исходя из СЭМ-изображений (см. рисунки 4.10 – 4.12), поверхность пленок имеет сложный рельеф (светлые кристаллиты, лежащие на темном аморфном слое CdS), поэтому был проведен анализ этих областей. Для сравнения на рисунке 4.13 показаны электронные ОЭС-спектры аморфного слоя (в, д, ж) и кристаллитов твердых растворов замещения (г, е, з) в пленках  $Cd_{0.07}Pb_{0.93}S/Cd_yS$  (в, г),  $Cd_{0.07}Pb_{0.93}S/Cd_yS$  (д, е),  $Cd_{0.08}Pb_{0.92}S/Cd_yS$  (ж, з) после ионного травления на глубине 30 нм.

Для обеспечения прецизионной регистрации ОЭС-спектров обеих областей поверхности пленок использовали функцию "Probe tracking", которая корректирует положение точки анализа, сдвиг от которой не превышает 20 нм, в результате чего исключено смещение электронного пучка с крупного кристаллита на аморфный слой и наоборот. Обращает на себя внимание очевидная разница в интенсивностях Оже-сигналов кадмия и свинца в крупных кристаллитах и аморфном слое при аналогичной интенсивности Оже-сигнала серы. Однако получить ОЭС-спектры глобульных образований, наблюдаемых на ЭМ, не удалось.



Рисунок 4.13 – Дифференциальные обзорные ОЭС-спектры поверхности CdS (a), PbS (б), аморфного слоя (в, д, ж) и кристаллита твердых растворов замещения (г, е, з) пленок, полученных из реакционной смеси, содержащих Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (в, г), CdSO<sub>4</sub> (д, е), Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ж, з) на глубине 30 нм после ионного травления.

При сравнении Оже-спектров пленок (см. рисунок 4.13) отчетливо видны пики, характерные для свинца, кадмия и серы, идентифицированные в бинарных соединениях PbS и CdS. Однако соотношения интенсивностей пиков, ответственных за присутствие обсуждаемых атомов, различаются в зависимости от использования в реакционной ванне вида соли кадмия. Определение элементного состава проводили, исходя из модели гомогенного распределения элементов в анализируемом слое, используя интенсивности Оже-пиков бинарных пленочных образцов CdS и PbS с идентичной матрицей и известной концентрацией атомов исследуемых элементов. Это позволило достаточно точно определить различие между исследуемыми образцами с учетом возможных погрешностей анализа.

Электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной с использованием  $Cd(CH_3COO)_2$ , приведенное на рисунке 4.10, свидетельствует, как было отмечено выше, о сложности архитектуры слоя, состоящего в основном из аморфной фазы CdS, на поверхности которой наблюдаются кристаллиты твердых растовров замещения и небольшое количество глобульных образований. В аморфной фазе, на участках пленки между кристаллитами, преобладает Cd (46±7 ат.%), свинца там не более (7±1 ат.%) при содержании серы 47±7 ат.%. Тогда как в кристаллитах твердых растворов замещения превалирует свинец (39±6 ат.%), кадмия содержится  $10\pm2$  ат.% при концентрации серы, равной  $51\pm8$  ат.%. Из-за малого объема глобул их состав не анализировался Оже-спектроскопией.

В межкристаллитном пространстве пленок, полученных из ванн, содержащих Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CdSO<sub>4</sub> (см. рисунки 4.11 и 4.12), обнаружено большее содержание кадмия: 48±7 и 49±7 ат.% соответственно и несколько меньшее количество свинца (4±1 и 3±1 ат.%). В кристаллитах наоборот преобладает свинец (35±5 и 32±4 ат.%) и около 14±2 и 16±2 ат.% кадмия при содержании серы на этих участках (48-49)±7 и (51-52)±8 ат.% соответственно. Общее содержание кадмия в пленке, установленное Оже-спектроскопией, оказалось выше, чем в составах твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, оцененных по изменению периода решетки. Таким образом, согласно Оже-спектроскопии, осажденные пленки помимо аморфного сульфида кадмия содержат фазу кристаллического твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S со структурой *B*1. В целом приведенные значения находятся в тех же пределах, что и данные элементного EDX-анализа для обсуждаемых фазовых образований.

Введение в реактор 0.1 моль/л нитрата кадмия приводит к формированию треххфазной композиции, имеющей сложный рельеф: светлые кристаллиты Cd<sub>0.07</sub>Pb<sub>0.93</sub>S, лежащие на темном аморфном слое CdS (см. рисунок 4.10). Разрушение твердого раствора Cd<sub>0.09</sub>Pb<sub>0.91</sub>S при повышении содержания нитрата кадмия от 0.08 до 0.1 моль/л в реакторе можно рассматривать как следствие критического перехода (бифуркации) под действием свободной энергии Гиббса, играющей роль движущей силы. Поэтому был проведен анализ обеих областей пленки. На

рисунке 4.14 показаны электронные ОЭС-спектры аморфного слоя (а) и кристаллитов (б) после ионного травления на глубине 30 нм.



Рисунок 4.14 – Дифференциальные обзорные ОЭС-спектры поверхности аморфного слоя (а) и кристаллита (б) пленки, полученной из реакционной смеси, содержащей 0.1 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Обращает на себя внимание очевидная разница в интенсивностях Оже-сигналов кадмия и свинца в крупных кристаллитах и аморфном слое при аналогичной интенсивности Оже-сигнала серы.

Определение элементного состава пленок проводили, исходя из модели гомогенного распределения элементов в анализируемом слое, используя интенсивности Оже-пиков бинарных пленочных образцов CdS и PbS. На глубине ~30 нм от поверхности в аморфном слое (а) обсуждаемой пленки установлено относительно большое количество кадмия (48 ат.%) при содержании свинца до 4 ат.%. В крупных кристаллитах (б) наоборот преобладает свинец (35 ат.%) и около 14 ат.% кадмия, а содержание серы на этих участках 48 и 51 ат.% соответственно. Формульный состав тонкопленочных соединений можно записать как Cd<sub>0.28</sub>Pb<sub>0.70</sub>S (кристаллит) и Cd<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.08</sub>S<sub>0.96</sub> (аморфный слой).

По результатам ОЭС-анализа, можно сделать вывод о том, что светлые крупные кристаллиты на СЭМ-микроизображении состоят как из сульфида свинца, так и сульфида кадмия, однако содержание сульфида свинца преобладает в отличие от мелкокристаллического "слоя", который преимущественно содержит сульфид кадмия.

Таким образом, общее содержание кадмия в пленке, установленное Оже-спектроскопией на глубине 30 нм выше, чем в составе твердого раствора Cd<sub>0.07</sub>Pb<sub>0.92</sub>S, оцененном по изменению периода решетки. В свою очередь, отличия в составах, определенных методами Ожеспектроскопии и EDX анализа, может быть вызвано неравномерностью распределения атомов как по поверхности, так и глубине слоя, что подтверждает ОЭС-карта распределения элементов по поверхности.

Соль калмия	Область анализов	Элемент, ат. %					
		Cd	Pb	S			
	межкристаллитное	46+7	7+1	47+7			
Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	пространство	<b>+</b> 0±7	/ - 1	<b>イ</b> /エ/			
	кристаллит	10±3	39±6	51±8			
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	межкристаллитное	48+7	4+1	48±7			
	пространство	10-1	7-1				
	кристаллит	14±3	35±5	51±8			
CdSO <sub>4</sub>	межкристаллитное	49+7	3+1	<i>4</i> 9+7			
	пространство		J=1	+)+1			
	кристаллит	16±3	32±4	52±8			

Таблица 4.4 – Результаты элементного анализа пленок, содержащих Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, полученные методом Оже-спектроскопии.

Преобладающее содержание свинца в кристаллитах и кадмия в подслое подтверждается ОЭС-карта распределения ионов, показанная на рисунке 4.15, где атомы свинца показаны красным цветом и бирюзовым цветом показаны атомы кадмия.





Рисунок 4.15 – СЭМ-изображение трехфазной композиции Cd<sub>0.07</sub>Pb<sub>0.93</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный) с выделенной областью картирования (а), ОЭС-карта распределения атомов кадмия (бирюзовый) и свинца (красный) (б).

Из сравнения с СЭМ-изображением той же части на пленке видно, что светлые крупные кристаллиты состоят главным образом из сульфида свинца, а место между ними в основном включает сульфид кадмия. Можно заметить, что концентрация кадмия в пленках, определенная Оже-спектроскопией, близка к оцененной EDX анализом в пределах погрешности обоих методов.

#### 4.5 Рамановская спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния пленочных образцов CdPbS, полученные из раствора с концентрацией соли кадмия равной 0.1 моль/л показаны на рисунке 4.16 (кривые а и б).

При сравнении кривых (а) и (б) с кривыми для чистых PbS [163 – 165] и CdS [166] на рисунке 4.16 видно, что наблюдаются отличия. С одной стороны, в спектрах (б), присутствуют линии, длины которых характерны для чистого PbS, но их положения немного смещены. Как показано в главе 3 такой тип смещения пиков в спектрах наблюдается при образовании твердых растворов замещения [167]. С другой стороны, в спектре наблюдается небольшое увеличение интенсивностей на длинах волн в районах 298 и 603 см<sup>-1</sup>. Это соответствует возникновению включений фазы, по составу близкой к CdS. Небольшое количество кристаллической мелкодисперсной фазы CdS было обнаружено в данной пленке и рентгеновской дифракцией (см. рисунок 4.2).



Рисунок 4.16 – Спектры комбинационного рассеяния пленки CdPbS, осажденной из раствора с концентрацией ацетата кадмия 0.1 моль/л: (а) – спектр аморфного межкристаллитного простраства, (б) – спектр кристаллитов. Верхняя и нижняя кривые – спектры чистых Cd и PbS.

Таким образом, объем пленки состоит из трех фаз: основная – аморфная, на поверхности которой находятся кристаллические фазы твердого раствора CdPbS и мелкокристаллические включения гексагонального кристаллического CdS.

## Выводы по главе 4

1. По данным элементного EDX анализа тонкопленочных трехфазных композиций Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>x</sub>S+CdS (аморфный) установлен нестехиометрический характер локального (кристаллиты, глобульные образования, межкристаллитное пространство) распределения в них основных элементов. При этом хорошо ограненные кристаллиты по своему составу являются твердыми растворами замещения.

2. Согласно оценкам, сделанным с помощью анализа рентгенограмм и по изменению периода кристаллической решетки, синтезированные твердые растворы имеют в зависимости от используемой соли кадмия следующие составы:  $Cd_{0.067}Pb_{0.933}S$  ( $Cd(CH_3COO)_2$ ),  $Cd_{0.071}Pb_{0.929}S$  ( $Cd(NO_3)_2$ ),  $Cd_{0.076}Pb_{0.924}S$  ( $CdSO_4$ ). В ряду от ацетата к сульфату кадмия наблюдается уменьшение размеров областей когерентного рассеяния твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  с ~1000 нм

до 312 нм, а в фазе (Cd<sub>x</sub>S) от 33.0 до 7.5 нм и увеличение микродеформации  $\Delta d/d$  от 16.1×10<sup>-4</sup> до 28.5×10<sup>-4</sup> и 27.8×10<sup>-4</sup> соответственно. Выявленные различия являются результатом влияния нуклеофильности анионной компоненты солей кадмия на кинетику разложения тиомочевины.

3. Спектры комбинационного рассеяния пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_yS$ , зарегистрированные при комнатной температуре убедительно подтверждают наличие в двухфазной композиции твердого раствора замещения  $Cd_{0.067}Pb_{0.933}S$ , а также индивидуальной фазы сульфида кадмия. КР спектроскопией получена информация о низкочастотных модах (134-135 см<sup>-1</sup>) и колебаниях, которые свидетельствуют об изменениях кристаллической решетки пленок PbS при замещении свинца кадмием при образовании твердых растворов с *x*, равным 0.067 (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), 0.071 (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.076 (CdSO<sub>4</sub>). В то время как высокочастотные моды (598 см<sup>-1</sup>) указывают на образование малого количества кристаллической фазы Cd<sub>y</sub>S и сульфида кадмия в аморфном состоянии.

4. Оже-электронной спектроскопии установлены естественные углеродные загрязнения и окисленный слой, который в течение 1 мин был удален с помощью ионного травление ионами аргона с использованием режима "Zolar-rotation". Содержание кадмия в межкристаллитном пространстве составляет  $46\pm7$  (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>),  $48\pm7$  (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и  $49\pm7$  ат.% (CdSO<sub>4</sub>), а в кристаллитах содержание замещающего компонента  $10\pm3$ ,  $14\pm3$  и  $16\pm3$  ат.%, доказывая присутствие двух фаз в тонкопленочных слоях. В перспективе получение двухфазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S создаст возможность в одну технологическую стадию формировать композиции и гетероструктуры, способные найти применение при создании преобразователей солнечного излучения.

# Глава 5 ЭЛЕКТРОФИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S

Наблюдаемый в настоящее время ренессанс интереса к трехкомпонентному полупроводниковому материалу CdPbS на основе широкозонного и узкозонного соединений в тонкопленочном состоянии обусловлен возможностями расширения областей его применения [39, 101, 168 – 179]. Варьируя содержание кадмия в решетке сульфида свинца *x*, можно влиять на ширину запрещенной зоны соединения в пределах от 0.4 до 2.42 эВ и, следовательно, на его функциональные свойства [3, 6, 9, 11 – 14, 35]. Так, Osuwa J.C. с сотрудниками в [12] показали, что с увеличением в реакторе содержания кадмия от 0.05 моль/л до 0.5 моль/л ширина запрещенной зоны осажденных пленок Pb-Cd-S при прямом типе межзонного электронного перехода непрерывно растет от 0.49 до 2.47 эВ. В работе [13] отмечается, что структурные и фотоэлектрические свойства пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  во всем возможном диапазоне составов ( $0 \le x \le 1$ ), в первую очередь, зависят от соотношения в них количества Pb и Cd. Так, при высоком содержании кадмия (x > 0.5) пленки демонстрируют слабую кристалличность и низкую фотопроводимость, а при x < 0.5 слои со средним размером кристаллитов 100 нм хорошо закристаллизованы и обладают более высокими фотопроводящими свойствами. Благодаря возможности изменения содержания кадмия в составе пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S появляется возможность создания ИК детекторов [3, 4], приборов экологического контроля [6], гетероструктур с излучением в инфракрасном и видимом диапазонах спектра [9, 180], солнечных элементов с КПД преобразования энергии более 40% [10, 181].

О востребованности и интересе к обсуждаемым соединениям свидетельствуют публикации последних лет [25 – 29, 182]. Это обусловлено потенциальной возможностью варьирования оптических свойств тонких пленок на основе сульфидов свинца и кадмия. "Красный" сдвиг оптической ширины запрещенной зоны наблюдается при легировании свинцом пленки CdS [101], а заметный "синий" сдвиг с увеличением содержания Cd в PbS [183]. В обоих случаях синтезированные пленки обеспечивают высокий коэффициент пропускания (~70%) в ближней инфракрасной области с уменьшением ширины запрещенной зоны в первом случае и увеличением ее во втором. В результате легированием достигается получение подходящего материала для поглощающего слоя в солнечных элементах, чувствительных элементов в ИК-детекторах, а также в других фотоэлектрических и оптоэлектронных устройствах. При рассмотрении возможных приложений изучаемых тонкопленочных слоев акцент в последние годы смещается в область разработки биосенсоров и биомаркеров, для работы которых им необходимо обладать фотолюминесцентными свойствами [184].

Решение стоящей перед исследователями важнейшей материаловедческой задачи: установление взаимосвязи между структурными и функциональными свойствами пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  отчасти затруднено как из-за противоречивых и фрагментарно-полученных результатов о составе и свойствах тонкопленочных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , так и в связи с неверной интерпретацией ряда полученных результатов. В этой связи для целенаправленного получения обсуждаемых полупроводниковых соединений с целью того или иного их применения, необходимо выявить природу происходящих в них изменений и найти взаимосвязи в ряду "синтез - состав – структура – свойства".

Для прогнозирования практического использования пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, в настоящей главе проведена оценка их основных полупроводниковых характеристик (оптическая ширина запрещенной зоны, тип проводимости, диапазон спектральной чувствительности), а также их некоторых функциональных свойств (вольт-ваттная, вольтовая, токовая, поверхностная чувствительность) в зависимости от используемой при синтезе соли кадмия.

## 5.1 Оптические свойства пленок в системе PbS-CdS

Одними из наиболее важных свойств тонкопленочных полупроводниковых соединений являются их оптические характеристики, в частности ширина запрещенной зоны. Известно, что ее величина зависит от множества параметров, как от состава пленки, ее структуры и морфологии поверхности, наличия дефектов в объеме зерен, так и от их внутренних характеристик. В связи с этим представляло интерес оценить величину ширины запрещеной зоны во всей области концентраций солей кадмия с различной анионной компонентой.

#### 5.1.1 Оптические свойства пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S

Оптические исследования пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  были проведены в ближнем ИК диапазоне 0.2 < E < 1.2 эВ при 295 К с использованием призменного спектрометра. На рисунке 5.1 а показаны спектры пропускания t(E) синтезированных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ . В низкоэнергетической части используемого спектрального диапазона виден набор интерференционных полос. Уменьшение пропускания с ростом энергии излучения связано с краем собственного поглощения. Для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  исследуемых твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  перейдем от рассмотрения спектров пропускания к спектрам поглощения. Спектры поглощения  $\alpha(E)$  рассчитывали из экспериментально полученных спектров пропускания t(E) без учета отражения по формуле (1.3).



Рисунок 5.1 – Спектры пропускания t(E) (а) и поглощения  $\alpha(E)$  (б) пленок PbS (1), Cd<sub>0.035</sub>Pb<sub>0.965</sub>S (2), Cd<sub>0.054</sub>Pb<sub>0.946</sub>S (3), Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S (4), Cd<sub>0.09</sub>Pb<sub>0.91</sub>S (5), Cd<sub>0.088</sub>Pb<sub>0.912</sub>S (6), полученных из реакционной смеси, содержащей фиксированные концентрации всех компонентов при варьировании концентрации Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> от 0 до 0.08 моль/л (а). Точка экстраполяции линейного участка экспериментальной кривой к оси абсцисс соответствует ширине запрещенной зоны  $E_g$  (б).

В случае простейшего квадратичного закона дисперсии валентной зоны, зоны проводимости полупроводника и сферических изоэнергетических поверхностей коэффициент поглощения зависит от энергии в соответствии с уравнением (1.4) [185].

Поскольку сульфид свинца относится к полупроводникам с прямой запрещенной зоной [2, 22], поэтому в формуле (1.4) для расчета ширины запрещенной зоны использовали индекс n = 0.5. Из формулы видно, что для определения ширины запрещенной зоны  $E_g$  были построены спектры поглощения в координатах ( $\alpha E$ )<sup>2</sup> –hv (см. рисунок 5.1 б). Точка экстраполяции линейного участка экспериментальной кривой к оси абсцисс соответствует ширине запрещенной зоны, полученные из анализа спектров поглощения (см. рисунок 5.1 б), равны 0.46 эВ для бинарной пленки PbS и 0.51, 0.53, 0.62, 0.64 и 0.70 эВ для твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, синтезированных из реакционных ванн с содержанием 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 и 0.08 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  монотонно увеличивается с ростом доли кадмия *x* в твердом растворе Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S.

Исследование диффузного отражения R пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных из реакционной смеси с содержанием от 0.01 до 0.08 моль/л  $Cd(NO_3)_2$ , проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR, оснащенном интеграционной сферой ИСР-3100. Спектры диффузного отражения пленок твердых растворов  $Cd_{0.036}Pb_{0.964}S$  (1),  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  (2),  $Cd_{0.078}Pb_{0.922}S$  (3),  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$  (4),  $Cd_{0.091}Pb_{0.909}S$  (5), полученных химическим осаждением из реакционных ванн с содержанием от 0.01 до 0.8 моль/л  $Cd(NO_3)_2$ , приведены на рисунке 5.2. Оценка состава изучаемых пленок проведена по изменению периода кристаллической решетки.



Рисунок 5.2 – Спектры диффузного отражения пленок твердых растворов  $Cd_{0.036}Pb_{0.964}S$  (1),  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  (2),  $Cd_{0.078}Pb_{0.922}S$  (3),  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$  (4),  $Cd_{0.091}Pb_{0.909}S$  (5), полученных химическим осаждением из реакционных ванн, содержащих фиксированные концентрации всех компонентов и от 0.01 до 0.8 моль/л  $Cd(NO_3)_2$ .

Все пленки начинают поглощать излучение в ближней инфракрасной области спектра 2400-1600 нм. Увеличение содержания нитрата кадмия в реакторе вызывает сдвиг спада спектров в сторону меньших длин волн (более высоких энергий). Все спектры содержат отчетливые интерференционные полосы, свидетельствующие о гладкой морфологии поверхности исследуемых пленок, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии, описанными выше (см. рисунок 2.3). В видимой области спектра практически все пленки демонстрируют максимальное поглощение (R близко к 0%). Определение оптической энергии запрещенной зоны  $E_g$  исследуемых слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  проводили методом, предложенным Кубелкой и Мунк-Ауссигом [23]. Функция Кубелки-Мунка  $F(R_{\infty})$  была рассчитана с использованием данных отражательной способности слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$  по формуле (1.5).

Предполагая прямой разрешенный тип межзонных переходов, были построены функции  $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(hv)$  (см. рисунок 5.3). Значения  $E_g$  были определены путем аппроксимации прямых участков и экстраполяции полученных линий на  $[F(R_{\infty})hv]^2 = 0$ . Расчетные значения энергии запрещенной зоны пленок твердых растворов Cd<sub>0.036</sub>Pb<sub>0.964</sub>S, Cd<sub>0.056</sub>Pb<sub>0.944</sub>S, Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S, Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S, Cd<sub>0.091</sub>Pb<sub>0.909</sub>S составили 0.53, 0.60, 0.71 (а), 0.76 и 0.73 (б) эВ, осажденных из реакционных смесей с содержанием 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 моль/л Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> соответственно.



Рисунок 5.3 – Графическое определение ширины запрещенной зоны пленок твердых растворов Cd<sub>0.041</sub>Pb<sub>0.959</sub>S (1), Cd<sub>0.061</sub>Pb<sub>0.939</sub>S (2), Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S (3), Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S (4), Cd<sub>0.092</sub>Pb<sub>0.908</sub>S (5) путем аппроксимации прямых участков и экстраполяции полученных линий на  $[F(R_{\infty})hv]^2 = 0$ .

Спектры диффузного отражения  $R(\lambda)$  пленок твердых растворов Cd<sub>0.035</sub>Pb<sub>0.965</sub>S, Cd<sub>0.061</sub>Pb<sub>0.939</sub>S, Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S, Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S, Cd<sub>0.091</sub>Pb<sub>0.909</sub>S, синтезированных из реакционных смесей, содержащих фиксированные концентрации всех компонентов и 0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4) и 0.08 (5) моль/л CdSO<sub>4</sub>, приведены на рисунке 5.4.



Рисунок 5.4 – Спектры диффузного отражения пленок твердых растворов  $Cd_{0.041}Pb_{0.959}S$  (1),  $Cd_{0.061}Pb_{0.939}S$  (2),  $Cd_{0.079}Pb_{0.921}S$  (3),  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$  (4),  $Cd_{0.092}Pb_{0.908}S$  (5), полученных из реакционных смесей при варьировании концентрации  $CdSO_4$  от 0.01 до 0.08 моль/л.

Из приведенных кривых видно, что по мере увеличения концентрации сульфата кадмия CdSO<sub>4</sub> в реакционной ванне происходит усложнение формы спектров. Наряду с характерными областями спада спектров диффузного отражения, возникающими в результате межзонных электронных переходов в фазах, формирующих пленки, в спектрах присутствуют явные интерференционные полосы, которые обусловлены гладкой поверхностью изучаемых слоев (см. рисунок 2.6). Для пленки, синтезированной из реактора с концентрацией 0.01 моль/л CdSO<sub>4</sub>,

существенное снижение диффузного отражения наблюдается в инфракрасном диапазоне 1800-2450 нм (0.5-0.7 эВ). При переходе к более обогащенным по кадмию образцам обсуждаемая область постепенно смещается в сторону меньших длин волн (больших энергий).

По данным спектроскопии диффузного отражения был производен расчет величины оптической щели для исследуемых пленок, как это сделано для пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных в присутствии аналогичных концентраций нитрата кадмия (см. рисунок 5.3). Для всех исследуемых пленок были построены функции  $[F(R_{\infty})hv]^2 = f(hv)$ , приведенные на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок твердых растворов Cd<sub>0.041</sub>Pb<sub>0.959</sub>S (1), Cd<sub>0.061</sub>Pb<sub>0.939</sub>S (2), Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S (3), Cd<sub>0.094</sub>Pb<sub>0.906</sub>S (4), Cd<sub>0.092</sub>Pb<sub>0.908</sub>S (5), полученных из реакционных смесей при варьировании концентрации CdSO<sub>4</sub> от 0.01 до 0.08 моль/л.

Наибольший интерес представляли области энергий, в которых было обнаружено явное изменение диффузного отражения. Экстраполяция линейного участка полученных кривых на ось абсцисс позволила определить величину ширины запрещенной зоны в случае прямых разрешенных переходов для каждой пленки твердого раствора замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . По результатам графического определения величина ширины запрещенной зоны пленок твердых растворов  $Cd_{0.041}Pb_{0.959}S$ ,  $Cd_{0.061}Pb_{0.939}S$ ,  $Cd_{0.079}Pb_{0.921}S$ ,  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$ ,  $Cd_{0.092}Pb_{0.908}S$ , осажденных из реакционных смесей, содержащих 0.01, 0.02, 0.04, 0.06 и 0.08 моль/л CdSO4, составляет 0.57, 0.61, 0.69, 0.76 и 0.73 эВ.

## 5.1.2. Оптические исследования трехфазных пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный)

Спектр поглощения пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S, синтезированной из реакционной смеси, содержащей 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, в области его края не описывается зависимостью, характерной для прямых межзонных переходов. Обсуждаемый спектр поглощения в ближнем

ИК диапазоне, построенный в координатах  $(\alpha hv)^2 - hv$ , не образует линейной зависимости, что не позволило определить ширину запрещенной зоны. Это может быть связано со следующими причинами. Во-первых, как видно из анализа микроизображения пленки (см. рисунок 4.7), в ней присутствует аморфная фаза, что приводит к экспоненциальному размытию края поглощения. Во-вторых, фазовый состав этой пленки более сложный. Исходя из приведенных выше результатов исследований, она содержит в своем составе как твердый раствор с высоким содержанием кадмия, так и индивидуальную фазу CdS. Учитывая значение ширины запрещенной зоны сульфида кадмия,  $E_g$  для нее должна быть существенно выше 1 эВ. Поэтому для определения ширины запрещенной зоны фаз, присутствующих в обсуждаемой пленке, были проведены дополнительные исследования методом спектроскопии диффузного отражения в интервале энергий 0.5-5.6 эВ. На рисунке 5.6 показаны спектры диффузного отражения исследуемой пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S и кварцевой подложки.



Рисунок 5.6 – Спектры диффузного отражения кварцевой подложки и трехфазной пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный), синтезированной из реакционной ванны, содержащей 0.1 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.

Следует отметить, что подложка прозрачна в широком диапазоне длин волн и не влияет на поглощение света пленкой в спектральном интервале 360-2000 нм (0.5-3.4 эВ). В пленке, выращенной из реакционной ванны с максимальной концентрацией соли кадмия 0.1 моль/л, обнаружено дополнительное снижение отражательной способности при 450-550 нм, обусловленное наличием широкозонной примеси. Также стоит отметить, что значение *R* для этого слоя превышает значения, полученные для других пленок, практически во всем диапазоне длин волн. Это связано с меньшим поглощением излучения света из-за меньшей толщины пленки.

Аналогичные исследования были выполнены для всех трехфазных пленок, синтезированных из реакционных ванн, содержащих фиксированные концентрации всех компонентов и 0.1 моль/л солей кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Для сравнения спектры диффузного отражения R(E) всех обсуждаемых полупроводниковых трехфазных композиций Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>1-d</sub>S + CdS (аморфный) показаны на рисунке 5.7.



Рисунок 5.7 – Спектры диффузного отражения трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_yS+CdS$  (аморфный), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.1 моль/л  $CdAn_n$  (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

В спектре тонкопленочного слоя сульфида свинца и пленок на его основе присутствуют две спектральные области: 460-580 нм и 1550-1950 нм, характеризующиеся явным уменьшением диффузного отражения. В спектрах также наблюдаются интерференционные полосы, наличие которых, как уже отмечалось, свидетельствует о гладкой морфологии поверхности исследуемых пленок, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии (см. рисунок 4.5). Обнаруженное резкое снижение интенсивности спектров отражения в видимой области, скорее всего, связано с образованием гексагонального  $Cd_yS$ , тогда как особенности спектра в диапазоне 1550-1950 нм вызваны как электронными переходами в фазе  $Cd_xPb_{1-x}S$ , так и интерференцией отражений на границе пленка/подложка.

Отметим, что оптические характеристики обсуждаемых пленок близки. Максимальное значение диффузного отражения (R = 62-67%) регистрируется в низкоэнергетическом спектральном диапазоне на длинах волн  $\lambda \le 1935$  нм. По мере увеличения энергии (уменьшения длины волны) происходит скачкообразное уменьшение диффузного отражения R. Наиболее выраженное падение коэффициента диффузного отражения наблюдается в двух спектральных диапазонах: 455-580 нм (2.14-2.73 эВ) и 1520-1800 нм (0.69-0.82 эВ), что связано с неоднородностью химического состава пленок, указывающего на присутствие примесных фаз.

Эти энергетические диапазоны были дополнительно изучены для определения ширины запрещенной зоны трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_{1-d}S+CdS$  (аморфный), присутствие которой доказано рентгеновской дифракцией. В области 200-450 нм происходит значительное поглощение падающего излучения исследуемыми трехфазными пленками, а диффузное отражение *R* становится близким к нулю.

Предполагая прямой разрешенный тип межзонных переходов в трехфазных пленках  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_{1-d}S + CdS$  (аморфный), на рисунке 5.8 построена зависимость  $[F(R_{\infty}) \times hv]^2$  от hv. Энергию оптической запрещенной зоны определяли путем аппроксимации экспериментальной зависимости двумя прямыми участками и экстраполяции аппроксимирующих прямых при  $[F(R_{\infty}) \times hv]^2 = 0.$ 



Рисунок 5.8 – Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_yS+CdS$  (аморфный), полученных из реакционных смесей, содержащих 0.1 моль/л CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Видно, что для всех пленок, осажденных в присутствии используемых солей кадмия, можно найти два значения  $E_g$ , которые варьируются в диапазонах 0.69-0.73 эВ (см. рисунок 5.8 б) и 2.47-2.52 эВ (см. рисунок 5.8 а), что подтверждает трехфазный состав обсуждаемых слоев. Малые значения ширины запрещенной зоны свидетельствуют об образовании твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  с различным содержанием кадмия x. Бо́льшие значения ширины запрещенной зоны второй фазы близки сульфиду кадмия CdS. Из литературы [186, 187] известно, что существует две кристаллические модификации CdS, имеющие при 300 К ширину запрещённой зоны, равную 2.43 эВ для кубической *В*3 структуры, а диапазон 2.4-2.6 эВ характерен гексагональному типу *В*4. Значения ширины запрещенной зоны, установленные в настоящей работе, подтверждают результаты рентгеновской дифракции о содержании в пленке гексагонального сульфида кадмия CdS.

Из данных оптической спектроскопии было установлено, что при увеличении содержания соли кадмия в реакционной ванне происходит увеличение оптической ширины запрещенной зоны в тонкопленочных образцах пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Воспользовавшись оценкой содержания кадмия в твердых растворах на примере пленок, полученных в присутствии ацетата кадмия  $Cd(CH_3COO)_2$ , построена концентрационная зависимость величины  $E_g$  (см. рисунок 5.9).



Рисунок 5.9 – Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от содержания кадмия x в пленках  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных на кварцевой подложке из реакционной смеси при варьировании исходной концентрации  $Cd(CH_3COO)_2$ , моль/л: 0 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0,04 (4), 0.06 (5), 0.08 (6) (на панели а) и 0.10 (на панели б). Звездочка на панели (а) соответствует предполагаемому составу пленки, синтезированной из реакционной смеси, содержащей 0.08 моль/л ацетата кадмия.

Видно, что за исключением точки, соответствующей пленке, синтезированной из раствора, содержащего 0.08 моль/л ацетата кадмия, зависимость  $E_g(x)$  близка к линейной. Можно предположить, что отклонение положения точки, соответствующей этой пленке, связано с недооцененным содержанием кадмия в составе твердого раствора вследствие того, что возникает возможность зарождения фазы CdS, а также происходит частичное внедрение ионов кадмия в междоузлия PbS, что приводит к завышенному значению параметра кристаллической решетки. Линейная зависимость  $E_g(x)$  позволяет предположить, что долевое содержание кадмия в этой пленке *x* составляет ~0.12 (см. звездочка на рисунке 5.9 а).

Используя предположение о линейной зависимости ширины запрещенной зоны от содержания кадмия в синтезированных твердых растворах Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, из оптических исследований можно оценить химический состав фаз, формирующих пленку, полученную из

реакционной ванны с введением 0.1 моль/л ацетата кадмия (см. рисунок 5.9 б). Видно, что в этом случае долевое содержание кадмия x в Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S составит 0.072, что близко значению x, оцененному по периоду кристаллической решетки, а также отдельную фазу близкую по составу индивидуальному сульфиду кадмия.

Проследим за тем, как меняется оптическая ширина запрещенной зоны тонкопленочных слоев твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  от условий химического осаждения, в частности от содержания и природы аниона соли кадмия ( $Cd(CH_3COO)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$  и  $CdSO_4$ ) в реакционной ванне. Как видно из рисунка 5.10, уже при малых концентрациях соли кадмия в реакционной смеси видна значительная разница в скорости увеличения оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$ .



Рисунок 5.10 – Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации солей кадмия  $CdAn_n$  (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в реакционной смеси.

Пленки, полученные в присутствии нитрата или сульфата кадмия, имеют более высокие значения  $E_g$  по сравнению со слоями, синтезированными из реакционных ванн, содержащих ацетат кадмия. Различие в  $E_g$  усиливается с повышением концентрации соли кадмия в реакторе, достигая максимума при 0.06 моль/л. Далее ширина запрещенной зоны пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных с участием Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CdSO<sub>4</sub>, снижается, тогда как у пленок, полученных в присутствии Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, продолжается ее рост. Практическое совпадение  $E_g$  наблюдается у пленок, осаждение которых проходило в реакционной ванне, содержащей 0.1 моль/л любой соли кадмия, т.е. анион соли кадмия при этой концентрации практически не оказывает влияние на оптическую ширину запрещенной зоны.

В главе 3 согласно оценкам, сделанным с помощью минимизации рентгенограмм, с одной стороны, и по изменению периода решетки, с другой стороны, предполагая, что замещение свинца кадмием меняется линейно по правилу Вегарда, было рассчитано содержание кадмия *x* в

синтезированных твердых растворах  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных из реакционных смесей на кварцевые подложки при варьировании соли кадмия  $CdAn_n$  (An –  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ). Используя полученное содержание кадмия x в пленках твердых растворах  $Cd_xPb_{1-x}S$  и рассчитанные значения ширины запрещенной зоны, были построены зависимости  $E_g$  как функции x в  $Cd_xPb_{1-x}S$ , приведенные на рисунке 5.11.



Рисунок 5.11 – Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от концентрации кадмия x в Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Эксперимент – сплошные линии, пунктирная линия – теоретическая  $E_g = f(x)$  в Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, принимая  $E_{g,CdS} = 2.47$  эВ [188].

Для определения доли кадмия x в полученных пленках в области малых замещений воспользовались линейной зависимостью, связывающей состав твердого раствора и энергию межзонного перехода для индивидуальных соединений CdS (2.47 эВ) [188], PbS (0.46 эВ) и твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Формула для определения возможного химического состава исследуемых пленок [189] имеет следующий вид:

$$x = (E_{g,PbS} - E_{g,TP3})/(E_{g,PbS} - E_{g,CdS}),$$
(5.1)

где  $E_{g,PbS}$ ,  $E_{g,CdS}$ ,  $E_{g,TP3}$  — ширина запрещенной зоны сульфида свинца, сульфида кадмия и твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$ .

На рисунке 5.11 приведена теоретическая линия предполагаемой зависимости  $E_g$  от концентрации кадмия в кристаллической решетке PbS, т.е. *х* в Cd<sub>*x*</sub>Pb<sub>1-*x*</sub>S (пунктирная линия). Рисунок 5.11 отражает сложную зависимость экспериментальной ширины запрещенной зоны  $E_g$  от величины замещения свинца кадмием. Видно, что при малых концентрациях солей кадмия наблюдается линейная зависимость, однако ее наклон зависит от аниона соли кадмия. Характер обсуждаемой зависимости согласуется с литературными данными, в частности с работой [190], в которой показано линейное увеличение  $E_g$  с концентрацией Mn в соединениях Cd<sub>*x*</sub>Mn<sub>1-*x*</sub>Te и Zn<sub>*x*</sub>Mn<sub>1-*x*</sub>Te. При этом, как считают авторы, не важен размер замещающего элемента, а только его

содержание в решетке. Авторы отмечают, что атомы Mn могут, как увеличивать, так и уменьшать постоянную решетки. Например, в соединении  $Cd_xMn_{1-x}$ Te параметр кристаллической решетки уменьшается, так как радиус Mn меньше радиуса Cd на ~0.05 Å [113], тогда как радиус Mn больше радиуса Zn на ~0.09 Å [113] и решетка расширяется. Но в обоих случаях введение Mn приводит к росту  $E_g$ . В нашем случае в области малых концентраций солей кадмия линейно уменьшается параметр кристаллической решетки с ростом ширины запрещенной зоны  $E_g$ .

Ситуация меняется при увеличении концентрации солей кадмия больше 0.04 моль/л. Наблюдается значительное (больше ошибки эксперимента) отклонение зависимости  $E_g$  от x в  $Cd_xPb_{1-x}S$  от линейности. Это дает основание утверждать, что в этой области концентраций солей кадмия проявляется дополнительные механизмы влияния на ширину запрещенной зоны. Наблюдается более значительное повышение  $E_g$ , чем ожидаемое, исходя из линейной зависимости с увеличением количества кадмия, замещающего свинец в кристаллической решетке PbS.

Одним из таких механизмов может быть процесс внедрения атомов кадмия в междоузлия, что, как отмечено выше, расширяет решетку и увеличивает ширину запрещенной зоны. Это согласуется с результатами исследования по внедрению атомов железа в  $Fe_xPb_{1-x}S$ , в котором наблюдается как уменьшение, так и увеличение параметра решетки, а ширина запрещенной зоны растет [191].

Вторым механизмом, может быть увеличение плотности дислокаций в пленках (см. Таблицы 3.2 - 3.4), как отмечают Баженов и др., [192] плотность дислокаций существенно влияет на изменение оптических спектров солей кадмия. Кроме того, причиной отклонений от теоретических значений  $E_g$  синтезированных нами пленок может быть размерный эффект, микродеформации и нестехиометрия [177].

На рисунке 5.11 наблюдается бо́льшее отклонение зависимости  $E_g$  от x в пленках  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных на кварцевое стекло из реакционных ванн, содержащих соли нитрата кадмия и сульфата кадмия по сравнению с ацетатом кадмия. Как видно из Таблиц 3.2 – 3.4, полученные результаты согласуются с величинами плотности дислокаций в синтезированных пленках:  $(0.71-4.02) \times 10^{-14} \text{ m}^{-2}$  (CdSO<sub>4</sub>) и  $(0.71-4.02) \times 10^{-14} \text{ m}^{-2}$  (CdSO<sub>4</sub>) против  $(0.37-2.16) \times 10^{-14} \text{ m}^{-2}$  (Cd(CH<sub>3</sub>OO)<sub>2</sub>).

Таким образом, при анализе оптических спектров поглощения и спектров диффузного рассеяния пленок твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных на кварцевое стекло из реакционных ванн, содержащих соли кадмия с различными анионами ( $Cd(CH_3OO)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$ ,  $CdSO_4$ ), обнаружена аномальная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g = f(x)$ . Это интерпретируется нами влиянием межузельных атомов кадмия и плотностью дислокаций в

объеме зерен, формирующих полупроводниковые соединения на основе сульфидов свинца и кадмия.

#### 5.2. Фотоэлектрические свойства пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S

Сульфид свинца и твердые растворы на его основе относятся к традиционным фоточувствительным материалам инфракрасной техники. На их основе разрабатываются полупроводниковые датчики, принцип работы которых основан на внутреннем фотоэффекте. С точки зрения достижения высоких пороговых характеристик очевидную перспективу имеет получение твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  в виде поликристаллических тонких пленок. При внутреннем фотоэффекте энергия, сообщаемая электронам фотонами, должна превышать ширину запрещенной зоны для обеспечения перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, способствуя появлению неравновесных носителей тока. Именно концентрация неравновесных носителей (электронов или дырок) определяет уровень фоточувствительности полупроводникового материала, представляющего отношение изменения электрической величины на выходе чувствительного элемента, вызванного падающим на него излучением, к количественной характеристике этого излучения.

Основными параметрами фоточувствительных материалов, определяющими их практическое использование, являются диапазон спектральной чувствительности, вольт-ваттная и вольтовая чувствительность, темновое сопротивление, фототок и темновой ток.

#### 5.2.1 Относительная спектральная чувствительность

Под спектральной характеристикой понимают изменение вольтовой или пороговой чувствительности фотоприемника В зависимости OT длины волны принимаемого монохроматического излучения. На спектральной характеристике выделяют три характерные точки: максимальная монохроматическая чувствительность фотоприемника  $(\lambda_{\max}),$ коротковолновая граница (чувствительность, равная 0.1 от максимального ее значения) и длинноволновая ("красная") граница при наибольшей длине волны монохроматического излучения. Последние две характеристики определяют спектральный диапазон чувствительности, в пределах которого строится относительная спектральная характеристика, получаемая путем определения отношения величины фоточувствительности на определенной длине волны  $\lambda$  к значению  $\lambda_{max}$ .

Характер спектральных характеристик материала определяются его химическим и фазовым составом. Полученные в настоящей работе пленки твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S
различного состава являются фоточувствительными в видимой и ближней ИК - области спектра (0.4-3.0 мкм). После извлечения из реакционной смеси им не требуется специальная операция сенсибилизации, и они практически готовы к использованию. Диапазон спектральной чувствительности твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  определяется их составом. В качестве примера на рисунке 5.12 приведены типичные спектральные характеристики пленок PbS, CdS и твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  различного состава, полученных из реакционной ванны при варьировании концентрации ацетата кадмия  $Cd(CH_3COO)_2$  от 0.01 до 0.1 моль/л. На рисунке 5.12 а видно, что при увеличении в составе твердого раствора  $Cd_xPb_{1-x}S$  содержания кадмия *x* до 0.09 происходит смещение  $\lambda_{max}$  спектральной характеристики пленок в коротковолновую область спектра с 2.5 (для индивидуального PbS) до 1.35 мкм. При этом по проведенным измерениям "красная" граница фотоответа сдвигается в область коротких длин волн с 3.0 до 1.76 мкм. В результате в исследуемой серии пленок происходит постепенное снижение коэффициента использования излучения установленного в измерительном стенде абсолютно черного тела 573 К, имеющего  $\lambda_{max}$  максимум на длине волны 5.0 мкм.

Проведенные исследования показали, что состав твердого раствора можно изменять не только за счет варьирования концентрации соли кадмия в реакционной ванне, но и при использовании солей кадмия с различной анионной компонентой, а также материала подложки. При замене в реакционной смеси 0.06 моль/л ацетата кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакторе на аналогичное содержание его сульфата при фиксированных концентрациях остальных компонентов, доля кадмия x в пленках Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденных на кварцевую подложку, увеличивается с 0.090 до 0.094 (см. Таблицы 3.2 и 3.3). В результате происходит смещение положения  $\lambda_{max}$  с 1.35 до 1.3 мкм. На ситалловой подложке в присутствии 0.06 моль/л Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> формируется менее обогащенный, чем на кварцевой подложке твердый раствор, содержащий 8.6 моль.% CdS. Поэтому максимум спектральной чувствительности пленки твердого раствора Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, осажденного на ситалловой подложке, расположен в более длинноволновой области спектра – 1.4 мкм. Увеличение содержания кадмия в пленках твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S одновременно коррелирует с ростом их оптической ширины запрещенной зоны.



Рисунок 5.12 – Кривые относительной спектральной чувствительности пленок PbS (1) и твердых растворов замещения  $Cd_{0.021}Pb_{0.979}S$  (2),  $Cd_{0.033}Pb_{0.967}S$  (3),  $Cd_{0.053}Pb_{0.947}S$  (4),  $Cd_{0.064}Pb_{0.936}S$  (5),  $Cd_{0.086}Pb_{0.914}S$  (6),  $Cd_{0.09}Pb_{0.10}S$  (7), осажденных на кварцевые подложки из реакционной смеси, содержащей соответственно 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 моль/л  $Cd(CH_3COO)_2$ , CdS (8) (a). Положение максимума и «красной» границы фотоответа пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  в зависимости от содержания кадмия *x* в их составе (б).

Возможность целенаправленного синтеза пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  различного состава обеспечивает получение фоточувствительных материалов с регулируемым положением максимума и "красной" границы спектральной чувствительности в достаточно широком спектральном диапазоне. Так особый интерес представляет твердый раствор ~ $Cd_{0.064}Pb_{0.936}S$ , имеющий спектральную характеристику, практически аналогичную монокристаллическому германию, однако, обладающий более высоким омическим сопротивлением, обеспечивая согласование фотоприемника в электронных схемах. Преимущество исследуемых соединений  $Cd_xPb_{1-x}S$  состоит в возможности широкого варьирования их функциональных свойств в зависимости от состава, морфологии, кристаллического строения и типа проводимости, что позволяет проводить их целенаправленный синтез для создания различных фотоприемных устройств, а также химических сенсоров.

# 5.2.2. Зависимость электропроводности пленок от концентрации соли кадмия

В настоящее время для изготовления большинства функциональных элементов опто- и наноэлектроники, фотовольтаики и сенорики используются, как правило, примесные полупроводники. В них концентрация носителей заряда, вызванная наличием примеси, значительно превышает концентрацию собственных носителей. Поэтому полупроводниковому соединению характерна сильная зависимость удельной проводимости, то есть возникновение дрейфа носителей заряда от наличия и концентрации в кристаллической решетке примесных

146

Установленные величины элементов. электропроводности пленок, полученных при варьировании концентрации ацетата кадмия в реакционной ванне, приведенные на рисунке 5.13 в координатах  $\ln \chi - f([Cd(CH_3COO)_2])$  служат косвенным подтверждением формирования твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S при совместном осаждении сульфидов свинца и кадмия аммиачно-цитратной реакционной смеси. При образовании ИЗ твердых растворов полупроводниковая проводимость пленок будет снижаться за счет увеличения ширины запрещенной зоны при замещении свинца в структуре PbS на ионы кадмия. Действительно, электропроводность пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S существенно меньше проводимости PbS и продолжает уменьшаться с ростом содержания соли кадмия в реакционной смеси и, соответственно, в составе твердой фазы.



Рисунок 5.13 – Зависимость электропроводности  $\chi$  пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S от концентрации ацетата кадмия в реакционной смеси в координатах "ln $\chi$  – [Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]".

Такая ситуация реализуется обычно в полупроводниках с преобладанием ковалентной связи и с преимущественным рассеянием носителей на акустических колебаниях решетки, что и характерно для сульфидов свинца и кадмия [193, 194].

## 5.2.3 Вольт-ваттная и вольтовая чувствительность, темновое сопротивление

Приемники излучения, преобразующие падающий поток излучения в электрический сигнал, описывается, как правило, рядом таких пороговых характеристик, как вольтовая  $U_S$  или вольт-ваттная  $S_U$  чувствительность, а также темновое сопротивление  $R_T$ . Вольтовая чувствительность  $U_S$  характеризует значение амплитуды напряжения сигнала в вольтах, снимаемого с нагрузочного сопротивления при заданных значениях напряжения смещения, облученности и прочих условиях. В случае токовой чувствительности материла это измеренное значение фототока. Более объективной с точки зрения чувствительности является вольт-ваттная

чувствительность  $S_U$ , представляющая отношение амплитуды напряжения сигнала к амплитуде синусоидально-модулированного потока излучения (т.е. к величине облученности образца в Вт). Иначе говоря, это энергетическая характеристика, отражающая зависимость фотоответа от мощности потока излучения. Темновое сопротивление – это омическое сопротивление чувствительного элемента  $R_T$  в отсутствие падающего на него излучения в диапазоне его спектральной чувствительности. Измерение вольтовой  $U_S$  и вольт-ваттной  $S_U$  чувствительности, а также темнового сопротивления  $R_T$  элементов (5×5) мм<sup>2</sup>, изготовленных из исследуемых пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, в работе проводили по методике, описанной в разделе 1.10.

Следует напомнить, что синтезированные пленки твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S обладают выраженной чувствительностью к излучению видимого и ближнего ИК-диапазона спектра без проведения дополнительных операций фотосенсибилизации.

Зависимости вольтовой чувствительности  $U_S$  и темнового сопротивления  $R_T$  пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  от начальной концентрации солей кадмия (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>) в реакционной ванне, показанные на рисунке 5.14, имеют куполообразный характер. Повышение концентрации солей кадмия Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CdSO<sub>4</sub> от 0.01 до 0.06 моль/л в реакционной ванне обеспечивает у пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S рост вольтовой чувствительности от ~350-450 мкВ до максимальных значений 670-730 мкВ. При более высоком исходном содержании CdAn<sub>n</sub> наблюдается снижение  $U_S$  до ~100-120 мкВ. В свою очередь, максимум вольтовой чувствительности у пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, полученных при использовании ацетатной соли кадмия соответствует ее концентрации около 0.01 моль/л и составляет ~670 мкВ. Отметим, что при максимальном содержании соли кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>) в реакторе, равном 0.1 моль/л, фоточувствительность у пленок практически отсутствует.



Рисунок 5.14 – Зависимость вольтовой чувствительности  $U_S$  (а) и темнового сопротивления  $R_T$  (б) пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации соли  $CdAn_n$  (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $SO_4^{2^-}$ ) в реакционной смеси.

Что касается темнового сопротивления R<sub>T</sub>, то его зависимость от содержания солей кадмия в реакционной ванне имеет выраженный экстремальный характер: вначале наблюдается его монотонный рост от ~5-7 до ~160-225 МОм (см. рисунок 5.14 б), а затем, начиная с 0.04-0.06 моль/л CdAn<sub>n</sub>, R<sub>T</sub> резко снижается до ~4-6 МОм. Такая зависимость, вероятно, связана, как с особенностями эволюции микроструктуры пленок, так и с изменением содержания в слоях широкозонной фазы сульфида кадмия. Как следует из данных электронной микроскопии (см. рисунки 2.3, 2.5, 2.6), с увеличением в реакторе концентрации CdAn<sub>n</sub> происходит возрастание доли кристаллитов с нарушенной огранкой и преимущественно пластинчатой формы, что способствует росту сопротивления слоя. Затем происходит восстановление кубической формы кристаллитов с (~200-300 нм), имеющих четко выраженную огранку. В то же время можно предположить, что гораздо большее влияние на характер изменения темнового сопротивления может оказывать содержание в пленке аморфной фазы CdS. Так, повышение содержания CdAn<sub>n</sub> в реакторе до критической точки, соответствующей 0.1 моль/л, происходит относительно резкое повышение темнового сопротивления пленок до 1000 МОм, обусловленное формированием трехфазных композиций Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S+CdS (аморфный), состоящих из крупных кристаллитов, глобульных образований и аморфной фазы CdS в межкристаллитном пространстве.

Зависимость вольт-ваттной чувствительности пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  от начальной концентрации солей кадмия  $CdAn_n$  (An –  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) в реакционной ванне, показанная на рисунке 5.15, имеет аналогичный вольтовой чувствительности характер и обладает относительно высокими для практического применения значениями  $S_U$ , величина которых превышает 300 В/Вт.



Рисунок 5.15 – Вольт-ваттная чувствительность  $S_U$  пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  от начальной концентрации соли  $CdAn_n$  (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в реакционной смеси.

Одной из причин такой зависимости, как уже было высказано предположение выше, является изменение содержания кадмия в составе пленок от концентрации его солей в реакционной ванне (см. рисунок 2.13), установленное EDX анализом (см. Таблицы 2.4 и 2.5). В интервале концентраций CdAn<sub>n</sub> от 0.01 до 0.04 моль/л наблюдается монотонное увеличение вольт-ваттной чувствительности слоев, согласующееся с ростом содержания в них кадмия от 10.0 до 13.7 ат.% (при использовании CdSO<sub>4</sub>), от 9.1 до 14.8 ат.% (при использовании Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и от 11.4 до 16.8 ат.% (при использовании Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). Соответственно формульный состав пленок, осажденных при 0.04 моль/л соли кадмия, можно записать как Cd<sub>0.26</sub>Pb<sub>0.74</sub>S<sub>0.99</sub>, Cd<sub>0.30</sub>Pb<sub>0.70</sub>S<sub>0.99</sub>, Cd<sub>0.34</sub>Pb<sub>0.68</sub>S<sub>0.98</sub> (см. Таблицу 2.6), а состав твердых растворов имеют вид Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S, Cd<sub>0.079</sub>Pb<sub>0.921</sub>S Cd<sub>0.078</sub>Pb<sub>0.922</sub>S. Отсюда доля свободного кадмия (предположительно в виде его сульфида) составляет соответственно 0.181 отн.ед. (CdSO<sub>4</sub>), 0.222 отн.ед. (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.262 отн.ед. (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>), что отвечает максимуму на кривых SU = f([CdAnn]). Сравнивая долю индивидуальной аморфной фазы сульфида кадмия, можно заметить, что чем больше ее в пленке, тем ниже ее вольт-ваттная чувствительность. Для пленок, полученных из реакционных смесей с добавкой CdAnn, превышающей 0.04-0.05 моль/л, наблюдается некоторое снижение вольт-ваттной чувствительности, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации и подвижности носителей заряда в синтезированных пленках. В свою очередь, резкий спад вольтваттной чувствительности до ~3.5-5.0 В/Вт у пленок, осажденных при 0.08 моль/л CdAn<sub>n</sub> в реакционной ванне, вызван, прежде всего, изменением их фазового состава. Выше было показано, что независимо от природы аниона соли синтезированные пленки представляют твердые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  (x = 0.088-0.092), не содержащие аморфной фазы CdS.

Сопоставление измеренных фотоэлектрических характеристик ( $S_U$ ,  $U_S$  и  $R_T$ ) с результатами рентгеноструктурного и элементного анализов позволяет высказать предположение о том, что существует некоторое критическое количество аморфной фазы CdS в составе полупроводникового слоя, имеющее предположительно островковый характер, стимулирующее усиление его фоточувствительных свойств [160].

# 5.2.4. Вольт-амперные характеристики

Измерения вольт-амперных характеристик пленок проведены на элементах размером (5×5) мм<sup>2</sup> с никелевыми контактами, изготовленных на основе пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , осажденных при различных концентрациях солей кадмия  $CdAn_n$  (An –  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) в реакционной ванне (см. рисунок 5.16). В диапазоне значений приложенного напряжения от минус 10 до плюс 10 В вольтамперные характеристики являются симметричными



и линейными, так как при постоянных температуре и освещении пучком света от симулятора солнечного излучения, электропроводность не зависит от приложенного напряжения.

Рисунок 5.16 – Вольт-амперные характеристики и зависимости плотности тока пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации ацетата (а, б), нитрата (в, г) и сульфата (д, е) кадмия в реакционной ванне.

Плотности светового и темнового тока как функции концентрации соли кадмия в реакционной ванне имеют асимбатные зависимости вольтовой чувствительности  $U_S = f[CdAn_n]$  с

минимумом в точке, соответствующей 0.04 моль/л CdAn<sub>n</sub>, где наблюдается разрушение кристаллитов с образованием зерен с неровными краями.

Как было отмечено нами в работе [195], пленки с четкой кристаллографической огранкой кристаллитов (см. рисунок 2.3) обладают максимальным фототоком. Им отвечают слои, полученные при введении 0.01 и 0.08 моль/л соли кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2 -</sup>).

Зависимости плотности фототока к темновому току пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации  $Cd(CH_3COO)_2$  (1),  $CdSO_4$  (2),  $Cd(NO_3)_2$  (3) в реакционной смеси приведены на рисунке 5.17.



Рисунок 5.17 – Зависимости плотности фототока к темновому току пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  от концентрации  $CdSO_4$  (1),  $Cd(NO_3)_2$  (2),  $Cd(CH_3COO)_2$  (3) в реакционной смеси.

Чем меньше величина темнового тока и выше фототок при воздействии ИК-излучения, тем больше величина сигнала и тем эффективнее могут функционировать фотоприемные устройства. Максимальным отношением плотности фототока к темновому току обладают фоточувствительные элементы, изготовленные на основе пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л CdAn<sub>n</sub>, причем в ряду CdSO<sub>4</sub>  $\rightarrow$ Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> обсуждаемая характеристика растет.

#### 5.2.5. Газочувствительные свойства

Исследований сенсорных свойств тонкопленочных халькогенидов металлов по отношению к газам чрезвычайно мало, хотя известны публикации по разработке сенсорных элементов на основе CdS [196, 197] и PbS [198, 199]. Можно предположить, что твердые растворы замещения сульфидов металлов могут значительно расширить круг материалов для анализа газов

и паров. Поэтому рассмотрим сенсорные свойства пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , в частности, их поверхностную чувствительность, способствующую созданию тонкопленочных химических сенсоров для определения в воздушной среде некоторых токсичных газов.

Процессы адсорбционного взаимодействия халькогенидов металлов с газами, образование адсорбционных комплексов на поверхности пленок могут приводить к значительному изменению их электрофизических параметров, в частности, омического сопротивления. При этом важным преимуществом этих материалов по сравнению с оксидами металлов являются низкотемпературные условия работы, что упрощает создание приборов на их основе. Величина и интенсивность адсорбционного взаимодействия "газ – пленка" будет определяться морфологией и составом слоя, а также физико-химической природой газа. Адсорбат будет определять изменения электрофизического параметра (повышение или снижение его абсолютной величины).

При исследовании поверхностно-чувствительных свойств пленок полупроводниковых твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S полезны представления об единой квантово-механической системе "полупроводник – адсорбируемая частица" [200], изменяющей свои электронные состояния при взаимодействии. При этом за счет искажения зонной диаграммы приповерхностных областей полупроводника происходит изменение концентрации свободных носителей, участвующих в токопереносе, и, следовательно, его основных электрофизических характеристик. Наиболее простым методом количественной оценки хемосорбционного взаимодействия является измерение омического сопротивления сенсорного элемента, которое в зависимости от акцепторго или донорного характера взаимодействия может либо увеличиваться, либо уменьшаться. Поэтому за количественную оценку адсорбционной чувствительности можно принять изменение сопротивления сенсорного элемента до и после контакта с газом.

В [201] на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ было показано, что тонкие пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  могут обладать достаточно высокой чувствительностью к присутствию в воздухе экологически вредных газов, в частности, диоксида азота. Особенно наглядно это проявляется при использовании в реакционной ванне при химическом осаждении соли ацетата кадмия [6]. В то же время влияние концентрации ацетата кадмия на поверхностночувствительные свойства сенсорных элементов на основе  $Cd_xPb_{1-x}S$  ранее не изучалось. Отклик химических сенсоров на основе пленок твердых растворов основывается на изменении их омического сопротивления  $R_{\tau}$  при контакте с диоксидом азота по сравнению с его исходным значением  $R_0$ . В настоящей работе были исследованы сенсорные свойства слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных при вариации концентрации ацетата кадмия в реакционной смеси. Для этого были изготовлены сенсорные элементы размером 5×5 мм<sup>2</sup>. Газочувствительность сенсоров к NO<sub>2</sub> оценивалась по изменению отношения  $R_0/R_{\tau}$ . Как выяснилось, определяющее влияние на характер изменения омического сопротивления оказывает тип проводимости синтезированных в работе пленок. Ранее было установлено, что пленки PbS и твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с относительно низком содержанием кадмия в их структуре ( $0 \le x \le 0.036$ ) являются полупроводниками *n*-типа, в то время как слои с более высоким содержанием кадмия ( $0.056 \le x \le 0.09$ ) обладают проводимостью *p*-типа. В результате для сенсорных элементов при контакте с NO<sub>2</sub> был зарегистрирован взаимно противоположный характер изменения их омического сопротивления: понижение  $R_{\tau}$  в первом случае и повышение его во втором. Такое поведение может быть связано с различным механизмом взаимодействия молекул NO<sub>2</sub> с материалом пленки.

Кинетические зависимости отклика сенсорных элементов, приведенные на рисунке 5.18, свидетельствуют об относительно высокой динамике отклика пленок к диоксиду азота в воздухе при концентрации 200 мг/м<sup>3</sup>.



Рисунок 5.18 — Кинетические зависимости изменения отношения омического сопротивления  $R_0/R_{\tau}$  пленок, полученных из реакционной смеси, содержащей Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, моль/л: 0 (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.04 (4); 0.08 (5); 0.1 (6). Концентрация NO<sub>2</sub> в воздушной среде 200 мг/м<sup>3</sup>.

Анализ, представленных на рисунке 5.18 кинетических зависимостей, показывает достаточно высокую скорость адсорбционного взаимодействия сенсорных элементов с газом: уже в первые 5 с контакта с NO<sub>2</sub>, достигается изменение омического сопротивления ( $R_0/R_\tau$ ) на 15-60% в зависимости от содержания кадмия в составе Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S. Причем, увеличение продолжительности контакта пленки с газом не приводит к изменению характера зависимостей, а только сопровождается ростом абсолютных величин отклика, достигая насыщения для пленок, полученных в присутствии 0.04 (4), 0.08 (5) и 0.1 (6) моль/л соли Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> в реакционной ванне к 15-ой секунде контакта с газом. Наибольший отклик имеют сенсорные элементы,

изготовленные на основе пленок, синтезированных при концентрациях соли кадмия в реакционной смеси 0.01 и 0.02 моль/л.

Отметим, что сенсорный элемент, выполненный на основе индивидуального сульфида свинца (1), являющегося базовым соединением при формировании твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , проявляет более низкие газочувствительные свойства по сравнению с твердыми растворами. Это, вероятно, связано с более развитой поверхностью последних.

При контакте сенсорного элемента на основе пленки твердого раствора  $Cd_{0.021}Pb_{0.979}S$  (2) с NO<sub>2</sub> относительное изменение сопротивления через 25 с контакта превышает исходное значение  $R_0$  в ~2.4 раза. Параллельно, но с меньшей скоростью наблюдается повышение  $R_0/R_{\tau}$  сенсора на основе пленки  $Cd_{0.033}Pb_{0.967}S$  (3) после контакта с диоксидом азота. Отметим при этом, что пленка  $Cd_{0.086}Pb_{0.914}S$  (4) фактически не обладает чувствительностью к NO<sub>2</sub>. В свою очередь, при использовании сенсорных элементов на основе твердых растворов  $Cd_{0.086}Pb_{0.914}S$  (5) и  $Cd_{0.09}Pb_{0.91}S$  (6) омическое сопротивление снижается на 20 и 40% соответственно.

Важно отметить, что омическое сопротивление сенсорных элементов после извлечения из измерительной ячейки с NO<sub>2</sub> и помещения в атмосферу чистого воздуха практически возвращается к своему исходному значению  $R_0$  при комнатной температуре в течение 0.5-3 часов. Это указывает на достаточно высокую скорость релаксационных процессов и физический характер взаимодействия пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с NO<sub>2</sub>, что практически важно с точки зрения их многоразового использования. Полученные результаты создают перспективу разработки на основе пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S простых и доступных сенсорных элементов газоанализаторов для контроля в воздушной среде содержания диоксида азота.

#### Выводы по главе 5

1. Проведены исследования оптических свойств тонкопленочных слоев однофазных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ . По полученным спектрам отражения определена ширина запрещенной зоны синтезированных соединений и выявлена ее нелинейная зависимость от концентрации и природы аниона соли кадмия в реакционной смеси.

2. Определенные на основе оптических исследований пленок значения  $E_g$ , принадлежащие твердым растворам замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  и сульфиду кадмия, варьируются в диапазонах 0.69-0.73эВ и 2.47-2.52 эВ, что указывает на формирование трехфазных композиций  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_xS$ , отличающихся своим составом в зависимости от используемых солей кадмия.

3. Установлена корреляция между структурно-морфологическими и функциональными свойствами тонкопленочных слоев  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Экстремальный характер вольтовой и вольтваттной чувствительности от концентрации солей кадмия  $CdAn_n$  (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в

реакционной ванне связан с замещением свинца кадмием в кристаллической решетке PbS и зависит от аниона соли кадмия. Сравнивая долю свободного кадмия, можно заметить, что чем больше доля свободного кадмия в виде аморфной фазы CdS в тонкопленочных слоях, тем ниже вольтовая и вольт-ваттная чувствительность. Синтезированные пленки твердых растворов, исходя из своих фотоэлектрических характеристик, могут быть использованы для разработки фотодетекторов и фотоприемных устройств различного назначения для ближнего ИК-диапазона.

4. Показано, что максимальным фототоком обладают тонкопленочные слои Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, сформированные из кристаллитов, имеющих выраженную кристаллографическую огранку.

5. Установлена поверхностная чувствительность пленок пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S к присутствию диоксида азота NO<sub>2</sub> в атмосферном воздухе, в связи с чем, они могут быть рекомендованы в качестве материалов для создания газоанализаторов и приборов экологического контроля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в настоящей работе исследования в области химического осаждения плёнок пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с целью установления взаимосвязей между условиями получения, составом, структурой, полупроводниковыми и функциональными свойствами позволили развить новые подходы в химическом синтезе, связанные:

- с изменением структурных и оптических характеристик плёнок пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S с использованием при их синтезе солей кадмия с различной анионной компонентой;

- с нелинейной эволюцией фазового состава, морфологических характеристик, полупроводниковых и фотоэлектрических свойств пленок на основе сульфидов свинца и кадмия от концентрации соли кадмия в реакционной смеси.

Развитие указанных направлений базируется на проведенных комплексных исследованиях, позволивших получить следующие важные для полупроводникового материаловедения результаты:

– химическим осаждением из аммиачно-цитратной реакционной смеси при использовании солей кадмия CdAn<sub>n</sub> (An – CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) в пределах 0.01-0.10 моль/л на подложках из ситалла и аморфного кварцевого стекла получены пленки в системе CdS-PbS толщиной 600-1300 нм;

- впервые установлено нелинейное изменение содержания основных элементов и морфологических характеристик пленок, полученных в системе CdS-PbS, с выявлением зависимости распределения элементов на глубине слоя (до ~30 нм) в зависимости от типа анионной компоненты соли кадмия;

- с использованием программного комплекса FullProf полнопрофильным анализом рентгенограмм Ритвелда рассчитаны полные структурные характеристики пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S (параметр решетки, ориентация и текстурированность зерен, размер, внутренние микродеформации и их анизотропия, плотность дислокаций); впервые установлено образование однофазных пленок, содержащих пересыщенный твердый раствор замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S  $(0.088 \le x \le 0.091)$  с кубической структурой типа *B*1 (пр. гр. *Fm* $\overline{3}m$ ) при 0.08 моль/л CdAn<sub>n</sub>, двухфазных, содержащих твердый раствор замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  (0.035  $\leq x \leq$  0.094) типа B1 (пр. гр. *Fm3m*) и аморфный CdS в интервале 0.01-0.06 моль/л CdAn<sub>n</sub>, а в критической точке при 0.1 моль/л CdAn<sub>n</sub> – трехфазных композиций, состоящих из твердого раствора замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  типа B1 (пр. гр.  $Fm\overline{3}m$ ) с меньшим содержанием замещающего компонента  $(0.067 \le x \le 0.076)$ , аморфного CdS и дополнительной гексагональной фазы Cd<sub>v</sub>S типа B4 (пр. гр. *Р*6<sub>3</sub>*mc*);

– впервые выявлено характерное влияние анионной компоненты соли кадмия CdAn<sub>n</sub> на содержание *x* в твердом растворе Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, которое уменьшается в ряду CdSO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, что соответствует лиотропному ряду анионной компоненты по степени нуклеофильности;

– показано влияние природы подложки (ситалл, кварцевое стекло) на структурноморфологические характеристики пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , связанное с различными условиями их зарождения и механизма роста; на основе комплексного исследования микрорельефа и фрактальности поверхности сделан вывод о преимущественном формировании пленок по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA);

– по результатам оптических исследований пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  с ростом содержания в них кадмия *x* установлено увеличение ширины запрещенной зоны от 0.51-0.57 до 0.70-0.73 эВ, смещение максимума спектральной характеристики и "красной" границы фотоответа с 2.5 до 1.35 мкм и с 3.0 до 1.76 мкм соответственно; для пленок, полученных при концентрации CdAn<sub>n</sub>, равной 0.1 моль/л, получены две области значений ширины запрещенной зоны: 0.69-0.73 эВ и 2.47-2.52 эВ, доказывающие образование двух кристаллических фаз Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/Cd<sub>y</sub>S;

– выявлена взаимосвязь между структурно-морфологическими и фотоэлектрическими свойствами тонкопленочных слоев Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S: экстремальный характер отношения светового и темнового тока, величин вольтовой и вольт-ваттной чувствительности, коррелирующих с немонотонным вхождением кадмия в кристаллическую решетку PbS при изменении концентрации соли кадмия CdAn<sub>n</sub> в реакционной ванне;

– синтезированные пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S, исходя из фотоэлектрических и других сенсорных свойств, могут быть использованы в фотодетекторах и фотоприемных устройствах для ближнего ИК-диапазона спектра, в качестве поглощающих материалов для преобразователей солнечного излучения, для создания химических сенсоров с целью определения диоксида азота

#### Перспективы, рекомендации дальнейшей разработки темы:

Дальнейшее развитие диссертационной работы может быть связано с химическим осаждением и изучением структурных характеристиках тонкопленочных пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных химическим осаждением с использованием широкого круга солей кадмия, а также пленок твердых растворов в других халькогенидных системах. Для решения этой задачи может быть использован апробированный в настоящей в работе полнопрофильный анализ рентгенограмм с компьютерным моделированием и привлечением "модифицированного" уравнения Уильямсона–Холла. Более подробное исследование фотолюминесцентных и газочувствительных свойств пленок пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  открывает перспективы расширения областей их

практического применения в качестве материалов для оптоэлектронных устройств, химических сенсоров для контроля токсичных газов в воздушной атмосфере, биосенсоров и биомаркеров для медицинских целей.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

 Difluorochloromethane treated thin CdS buffer layers for improved CdTe solar cells / M. Leoncini, E. Artegiani, L. Lozzi, M. Barbato, M. Meneghini, G. Meneghesso, M. Cavallini, A. Romeo // Thin Solid Films. – 2019. – V. 672. – P. 7-13.

2. Scanlon, W.W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys / W.W. Scanlon // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V. 8. – P. 423-428.

Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S alloy nanowires and heterostructures with simultaneous emission in mid-infrared and visible wavelengths / P.L. Nichols, Z. Liu, L. Yin, S. Turkdogan, F. Fan, C.Z. Ning // Nano Lett. – 2015.
 V. 15. – P. 909-916.

Ahmad, S.M. Effects of thermal annealing on structural and optical properties of nanocrystalline Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S thin films prepared by CBD / S.M. Ahmad, S.J. Kasim, L.A. Latif // Jordan J. Phys. – 2016.
V. 9. – Iss. 2. – P. 113-122.

 Chemical sensors based on a hydrochemically deposited lead sulfide film for the determination of lead in aqueous solutions / I.V. Zarubin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, N.V. Zarubina, M.V. Kuznetsov // J. Anal. Chem. – 2017. – V. 72. – P. 327-332.

6. Determination of nitrogen dioxide by thin-film chemical sensors based on  $Cd_xPb_{1-x}S$  / A.E. Bezdetnova, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, Yu.G. Shashmurin, A.S. Frants, T.V. Vinogradova // J. Anal. Chem. – 2019. – V. 74. – Iss. 12. – P. 1256-1262.

Hernadez-Borja, J. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process / J. Hernadez-Borja, Y.V. Vorobiev, R. Ramirez-Bon // Sol. Energy Mater Solar Cells. – 2011.
 V. 95. – P. 1882-1888.

8. Guglielmi, M. Preparation and characterization of  $Hg_xCd_{1-x}S$  and  $Pb_xCd_{1-x}S$  quantum dots and doped thin films / M. Guglielmi, A. Martucci, J. Fick, G. Vitrant // J. Solgel Sci. Technol. – 1997. – V. 11. – P. 229-240.

9. Caselli, D.A. High-performance laterally-arranged multiple-bandgap solar cells using spatially composition-graded  $Cd_{1-x}Pb_xS$  nanowires on a single substrate: a design study / D.A. Caselli, C.Z. Ning // Opt. Express. – 2011. – V. 19. – Iss. S4. – P. A686-A694.

10. Tan, G.L. Mid-IR band gap engineering of  $Cd_xPb_{1-x}S$  nanocrystals by mechanochemical reaction / G.L. Tan, L. Liu, W. Wu. // AIP Advances. – 2014. – V. 4. – P. 067107.

 Шелимова, Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb) / Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик В.И. Грицыв. – М. : Наука, 1991. – 256 с. 12. Malyar, I.V. The effect of morphology and surface composition on radiation resistance of heterogeneous material CdS-PbS / I.V. Malyar, S.V. Stetsyura // Semiconductors. – 2011. – V. 45. – P. 888-893.

 Маскаева, Л.Н. Термическая и радиационная устойчивость ИК-детекторов на основе пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, М.Ю. Порхачев, О.А. Мокроусова // Пожаровзрывобезопасность. – 2015. – Т. 24. – № 9. – С. 67-73.

14. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 218 с.

15. Hodes, G. Chemical solution deposition of semiconductor films / G. Hodes. – New York : Marcel Dekker Inc., 2002. – 388 p.

Пильников, В.П. Исследование процесса травления полимеров в растворах бихромата калия в серной кислоте / В.П. Пильников, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев, В.А. Лисовая // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 1976. – Т. 19. – В. 7. – С. 1093-1098.

17. Коломийцев, Ю.В. Интерферометры. Основы инженерной теории, применение / Ю.В. Коломийцев. – Л. : Машиностроение, 1976. – 296 с.

18. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld
// J. Appl. Crystallogr. – 1969. – V. 2. – P. 65-71.

19. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // Physica B: Condensed Matter. – 1993. – V. 192. – P. 55-69.

20. Smith, R.A. Semiconductors / R.A. Smith. – London : Cambridge University Press, 1978. – 540
p.

21. Scanlon, W.W. Recent advances in the optical and electronic properties of PbS, PbSe, PbTe and their alloys / W.W. Scanlon // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V. 8. – P. 423-428.

Kanazawa, H. Optical properties of PbS / H. Kanazawa, S. Adachi // J. Appl. Phys. – 1998. – V.
 83. – P. 5997–6001.

23. Kubelka, P. Ein beitrag zur optik der farbanstriche / P. Kubelka, F. Munk // Z. Tech. Phys. – 1931. – V. 12. – P. 593-601.

24. Calawa, A.R. Preparation and properties of Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S / A.R. Calawa, J.A. Mrcoczkowski, T.C. Harman // J. Electron. Mat. – 1972. – V. 1. – P. 191-201.

25. Веснин, Ю.И. О пороговой температуре образования твердых растворов замещения / Ю.И. Веснин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1987. – Т. 17. – В. 5. – С. 145-149.

26. Веснин, Ю.И. О механизме образования твердых растворов замещения / Ю.И. Веснин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Т. 15. – В. 5. – С. 7-10.

27. Montenegro, R. Metastable and stable morphologies during crystallization of alkanes in miniemulsion droplets / R. Montenegro, K. Landfester // Langmuir. – 2003. – V. 19. – № 15. – P. 5996-6003.

Wang, C.X. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale / C.X. Wang, G.W.
Yang // Mater. Sci. Eng. R: Rep. – 2005. – V. 49. – Iss. 6. – P. 157-202.

29. Upadhyaya, H.M. Chemical-bath deposition of band-gap-tailored  $Cd_xPb_{1-x}S$  films / H.M. Upadhyaya, S. Chandra // J. of Materials Science. – 1994 – V. 29. – P. 2734-2740.

30. Kumar, S. Variation of band gap in CdPbS with composition prepared by a precipitation technique / S. Kumar, B. Bhattacharya // Indian J. of Pure and Appl. Phys. – 2005. V. 43. – P. 609-611.

31. Barote, M.A. Effect of deposition parameters on growth and characterization of chemically deposited  $Cd_{1-x}Pb_xS$  thin films / M.A. Barote, A.A. Yadav, E.U. Masumdar // Chalcogenide letters. – 2011. – V. 8 – P. 129-138.

32. Studies on structural, morphological and optical behavior of chemically deposited Cd<sub>0.5</sub>Pb<sub>0.5</sub>S thin films / S.R. Deo, A.K. Singh, L. Deshmukh, L.J. Paliwal, R.S. Singh // Optik. – 2015. – V. 126. – Iss. 20. – P. 2311-2317.

33. Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S alloy nanowires and heterostructures with simultaneous emission in mid-infrared and visible wavelengths / P.L. Nichols, Zh. Liu, L. Yin, S. Turkdogan, F. Fan, C.Z. Ning // Nano Lett. – 2015. – V. 15. – Iss. 2. – P. 909-916.

34. Structural, electrical, and photoelectrical properties of  $Cd_xPb_{1-x}S$  thin films prepared by chemical bath deposition / E. Pentia, V. Draghici, G. Sarau, B. Mereu, L. Pintilie, F. Sava, M. Popescu // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V. 151. – Nº 11. – P. G729-G733.

35. Rabinovich, E. Chemical bath deposition of single-phase (Pb,Cd)S solid solutions / E.
Rabinovich, E. Wachtel, G. Hodes // Thin Solid Films. – 2008. – V. 517. – Iss. 2. – P. 737-744.

36. Band gap engineering in PbS nanostructured thin films from near-infrared down to visible range by in situ Cd-doping / S. Thangavel, S. Ganesan, S. Chandramohan, P. Sudhagar, Y.S. Kang, C.H. Hong. // J. of Alloys and Compounds. – 2010. – V. 495. – Iss. 1. – P. 234-237.

37. Маскаева, Л.Н. Экспериментальная проверка областей совместного осаждения CdS и PbS тиокарбамидом в присутствии триэтаноламина / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.С. Еремина, И.В. Ваганова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – № 6. – С. 95-103.

38. Properties of chemical bath deposited PbS thin films doped with Cd<sup>2+</sup> / O.P. Mareno, M.C.
Portillo, M.M. Flores, J.M. Juárez, G.A. Ávila, R.L. Morales, O.Z. Ángel // Mater. Sci. Eng. A 1. – 2011.
– V. 11. – P. 759-767.

39. Rajathi, S. Preparation of nanocrystalline Cd-doped PbS thin films and their structural and optical properties / S. Rajathi, K. Kirubavathi, K. Selvaraju // Journal of Taibah University for Science. – 2017.
– V. 11. – Iss. 6. – P. 1296-1305.

40. Touati, B. Cd<sup>2+</sup> doped PbS thin films for photovoltaic applications: Novel low-cost perspective /
B. Touati, A. Gassoumi, C. Guasch, N.K. Turki. // Materials Science in Semiconductor Processing. –
2017. – V. 67. – P. 20-27.

41. Особенности формирования тонких пленок пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S химическим осаждением / Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина, В.Ф. Марков, И.В. Ваганова, В.И. Воронин // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – Вып. 2. – С. 319-328.

42. Влияние размера частиц, формирующих поликристаллические пленки Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S на их состав / Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина, В.Ф. Марков, Р.Е. Яговитин, И.В. Ваганова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – № 6. – С. 86-94.

43. Chemical bath deposited CdxPb1-xS 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. Kutyavina, I.N. Miroshnikova, E.G. Vovkotrub // Thin Solid Films. – 2021. – V. 718. – Article № 138468.

44. Microstructure and Optic Properties of Supersaturated Substitutional Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S Solid Solution
Films / I.V. Vaganova, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovschikova, V.I. Voronin, V.F. Markov, M.V.
Makarova, A.D. Kutyavina // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2063. – P. 040063-1 – 0400635.

45. Influence of cadmium salt anion on crystal structure and optical properties of supersaturated solid solution  $Cd_xPb_{1-x}S$  films / I.V. Vaganova, L.N. Maskaeva, E.V. Mostovschikova, V.I. Voronin, V.F. Markov // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2280. – P. 040051-1 – 040051-5.

46. Китаев, Г.А. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевиной из водных растворов / Г.А. Китаев, Т.П. Больщикова, Г.М. Фофанов, Л.Е. Ятлова, Н.М. Горюхина // В кн.: «Кинетика и механизм образования твердой фазы». Труды УПИ. Свердловск: УПИ. – 1968. - № 170. – С. 113-126.

47. Марков, В.Ф. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Изв. АН. Серия химическая. – 2014. – № 7. – С. 1523-1532.

48. Марков, В.Ф. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов металлов осаждением тио-, селеномочевиной / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. - № 8. – С. 1421-1426.

49. Маскаева, Л.Н. Пленки пересыщенных твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S; прогнозирование состава, химический синтез, микроструктура / Л.Н. Маскаева, И.В. Ваганова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 5. – С. 553-563.

50. Morphology and composition of lead-cadmium sulfide photo-sensitive films / I.N. Miroshnikova, L.N. Maskaeva, B.N. Miroshnikov, V.S. Belov, I.V. Vaganova // Nano Hybrids and Composites. – 2020. – V. 28. – P. 39-47.

51. Маскаева, Л.Н. Кинетические исследования процесса соосаждения сульфидов свинца и кадмия тиокарбамидом / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, И.В. Ваганова, Н.А. Форостяная // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – № 3. – С. 50-59.

52. A nonlinear evolution of the structure, morphology, and optical properties of PbS-CdS films with cadmium nitrate in the reaction mixture / L.N. Maskaeva, I.V. Vaganova, V.F. Markov, V.I. Voronin, V.S. Belov, O.A. Lipina, E.V. Mostovshchikova, I.N. Miroshnikova // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2021.
– V. 23. – Iss. 17. – P. 10600-10614.

53. Impedance spectroscopy studies on chemically deposited CdS and PbS polycrystalline films /
M.B. Ortuño-López, J. J. Valenzuela-Jáuregui, R. Ramírez-Bon, E. Prokhorov, J. González-Hernández
// J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – V. 63. – Iss. 4. – P. 665-668.

54. Suryavanshi, K.E. Growth mechanism and transport properties of chemically deposited PbxCd1xS thin film's photoelectrochemical (PEC) solar cell / K.E. Suryavanshi, R.B. Dhake, A.M. Patil, M.R. Sonawane // Optik. – 2020. – V. 218. – P. 165008.

55. Influence of cadmium acetate salt concentration on the composition, structure and morphology of  $Cd_xPb_{1-x}S$  solid solution films / I.V. Vaganova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, V.G. Bamburov // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2018. – V. 9. – No 6. – P. 811-822.

56. Новый подход при рентгеновском исследовании микроструктуры пленок пересыщенных твердых растворов замещения Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S / И.В. Ваганова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.Г. Бамбуров, В.И. Воронин, // Доклады академии наук. – 2019. – Т. 484. – № 5. – С. 554-558.

57. Nayak, B.B. Characterization of chemically deposited  $Pb_{1-x}Cd_xS$  films by scanning electron microscopy / B.B. Nayak, H.N. Acharya // J. Mater. Sci. Lett. – 1985. – V. 4. – P. 651-652.

58. Bhushan, S. Electro-optical studies in chemically deposited La/Nd (CdPb)S films / S. Bhushan,
M. Mukherjee, P. Bose // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. - 2002. - V. 13. - P. 581-584.

59. Маскаева, Л.Н. Влияние солей кадмия на состав и свойства гидрохимически осажденных пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.И. Гусев // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 7. – С. 1065–1071.

60. Марков, В.Ф. Механизм зародышеобразования пленок сульфидов металлов / В.Ф. Марков,
Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. –№ 2. – С. 33-41.

61. Martell, A.E. Metall complexes in aqueous solutions / A.E. Martell, R.D. Hancock. – N.Y.-London : Plenum Press, 1996. – 253 p.

62. Hancock, R.D. Approaches to predicting stability constants: A critical review. / R.D. Hancock // The Analyst. – 1997. – V. 122. – P. 51-58.

Процессы реального кристаллообразования. / Под ред. Н.В. Белова. – М. : Наука, 1977. –
 233 с.

64. Семенов, В.Н. Комплексообразование сульфата кадмия с тиомочевиной при получении пленок сульфида кадмия / В.Н. Семенов, К. Киснадат // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т.
63. – № 1. – С. 31-35.

65. Семенов, В.Н. Особенности получения пленок CdS пульверизацией при использовании уксуснокислого кадмия / В.Н. Семенов, Е.М. Авербах // В кн.: Физико-химия полупроводникового материаловедения. – Воронеж : Изд. ВГУ, 1979. – С. 103-109.

66. Physical and electrical characterization of CdS films deposited by vacuum evaporation, solution growth and spray pyrolysis / H. Chavez, M. Jordan, J.C. McClure, G. Lush, V.P. Singh // J. Mater. Sci. Mater. Electronics. – 1997. – V. 8. – P. 151-154.

 Мухамедьяров, Р.Д. Исследование кинетики роста полупроводниковых пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S при химическом осаждении из водного раствора / Р.Д. Мухамедьяров, Г.А. Китаев, В.М. Маркова, В.И. Стук // Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. - № 10. С. 1739-1744.

68. Synthesis and study of solid solution films / G.A. Kitaev, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, L.E. Vasyunina, I.V. Shilova // Inorg. Mater. – 1990. – V. 26. – № 2. – P. 202-204.

69. Maskaeva, L.N. Effect of the substrate nature on the CdPbS film composition and mechanical stresses at the "Film–Substrate" interface / L.N. Maskaeva, A.V. Pozdin, V.F. Markov, V.I. Voronin. // Semiconductors. – 2020. – V. 54. – № 12. – P. 1567-1576.

70. Thickness dependence of Cd<sub>0.825</sub>Pb<sub>0.175</sub>S thin film properties / M.A. Barote, S.S. Kamble, A.A. Yadav, R.V. Suryavanshi, L.P. Deshmukh, E.U. Masumdar // Mater Lett. – 2012. – V. 78. – P. 113-115.
71. Morphological and structural features of the Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S films obtained by CBD from ethylenediamine-citrate bath / A.D. Kutyavina, L.N. Maskaeva, V.I. Voronin, I.A. Anokhina, V.F. Markov // Chimica Techno Acta. – 2021. – V .8. –№ 2. – Article № 20218210.

72. Арутюнов, П.А. Феноменологическое описание характеристик поверхности, измеряемых методом атомно-силовой микроскопии / П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина // Кристаллография. – 1998. – Т. 43. – № 3. – С. 524-534.

73. Krim, J. Experimental observations of self-affine scaling and kinetic roughening at sub-micron lengthscales / J. Krim, G. Palasantzas // Int. J. Modern Physics B. – 1995. – V. 9. – № 6. – P. 599-632.

74. Таусон, В.Л. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах / В.Л. Таусон, М.Г. Абрамович. – Новосибирск : Наука. Сиб. отделение, 1988. – 272 с.

75. Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур / В. Эбелинг. – Ижевск : Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», 2004. – 256 с.

76. Федорова, Е.А. Механизм формирования пленок SnS химическим осаждением из водных растворов / Е.А. Федорова, Е.А. Базанова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Chimica Techno Acta. – 2014. – V. 1. – № 2. – С. 76-81.

77. Self-affine fractal electrodeposited gold surfaces: characterization by scanning tunneling microscopy / L. Vazquez, R.C. Salvarezza, P. Ocon, P. Herrasti, J.M. Vara, A.J. Arvia // Phys. Rev. – 1994. – V. 49. – P. 1507

78. Douketis, C. Fractal character of cold-deposited silver films determined by low-temperature scanning tunneling microscopy // C. Douketis, Z. Wang, T.L. Haslett, M. Moskovits // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 11022.

79. Шугуров, А.Р. Фрактальный анализ эволюции поверхности трения гальванических покрытий AUNI / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, А.О. Лязгин, Е.В. Шестириков // Письма в журнал технической физики. – 2012. – Т. 38. – № 10. – С. 70-78.

АСМ-исследование модифицированных методом тонного обмена пленок сульфида кадмия / Н.А. Форостяная, Н.В. Пермяков, А.О. Полепишина, И.А. Максимов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16. – № 2. – С. 274-283.

81. Шелухин, О.И. Анализ методов измерения фрактальной размерности цветных и чернобелых изображений / О.И. Шелухин, Д.И. Магомедова // Наукоемкие технологии в космических исследованиях Земли. – 2017. – Т. 9. – № 6. – С. 6-16.

82. Панин, А.В. Применение фрактального описания для анализа изображений в сканирующей зондовой микроскопии / А.В. Панин, А.Р. Шугуров // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2003. – Т. 6. – С. 62-69.

Smirnov, B.M. The properties of fractal clusters / B.M. Smirnov // Physics Reports. – 1990. V.
 188. – Iss. 1. – P. 1-78.

84. Witten, T.A. Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon / T.A. Witten, L.M.
Sander // Phys. Rev. Lett. – 1981. – V. 47. – № 19. – P. 1400-1403.

85. Сих, М.П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии : пер. с англ. / М.П. Сих, Д. Бриггс, Д.К. Ривьер, С. Хофман. – М. : Мир, 1987. – 598 с.

Ribarik, G. Characterization of the microstructure in random and textured polycrystals and single crystals by diffraction line profile analysis / G. Ribarik, T. Ungar // Mater. Sci. Eng. A. – 2010 – V. 528.
– Iss. 1. – P. 112-121.

87. Handbook of Auger electron spectroscopy / L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. – Eden Prairie, Minnesota : Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, 1976. – 143 p.

Теребинская, М.И. Рентгенофотоэлектронная и ОЖЕ-спектроскопия в исследованиях поверхности твердого тела / М.И. Теребинская, О.И. Ткачук, В.В. Лобанов. // Поверхность. – 2016. – В. 8 (23). – С. 15-49.

89. Маскаева, Л.Н. Влияние природы подложки на состав пленок CdPbS и механические напряжения на интерфейсе "пленка – подложка" / Л.Н. Маскаева, А.В. Поздин, В.Ф. Марков, В.И. Воронин // ФТП. – 2020. – Т. 54. – № 12. – С.1309-1319.

90. Роках, А.Г. Сублимированные фотопроводящие пленки типа CdS: история и современность / А.Г. Роках // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. – 2015. – Т. 15. – В. 2. – С. 53-58.

91. Сердобинцев, А.А. Влияние освещения на ионное распыление широкозонного гетерофазного полупроводника CdS-PbS : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.27.01 / Сердобинцев Алексей Александрович. – Саратов, 2006. – 122 с.

92. Матасов, М.Д. Влияние спектрального состава света и фазового состава полупроводниковой мишени на вторично-ионный фотоэффект : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.27.01/ Матасов Максим Дмитриевич. – Саратов, 2013. – 131 с.

93. Сердобинцев, А.А. Вторично-ионная масс-спектрометрия фотопроводящих мишеней / А.А. Сердобинцев, А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.Г. Жуков // Журнал технической физики. – 2007.
– Т. 77. – № 11. – С. 96-102.

94. Стецюра, С.В. Влияние параметров узкозонных включений на тип и величину вторичноионного фотоэффекта в гетерофазных фотопроводниках / С.В. Стецюра, И.В. Маляр, А.А. Сердобинцев, С.А. Климова. // ФТП. – 2009. – Т. 43. – № 8. – С. 1102-1108.

95. Маляр, И.В. Формирование люминесцирующих кристаллитов в результате распада пересыщенного твердого раствора PbS-CdS / И.В. Маляр, М.Д. Матасов, С.В. Стецюра. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – В. 16. – С. 42-50.

96. Оптические спектры пленок CdS-PbS и возможность фотоэффекта в среднем инфракрасном диапазоне / А.Г. Роках, Д.И. Биленко, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов // ФТП. – 2014. – Т. 48. – № 12. – С. 1602-1606.

97. Маляр, И. В. Изменение электрофизических характеристик фоточувствительных полупроводников и структур полупроводник – органическое покрытие при модификации их с помощью излучения и отжига : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.27.01 / Маляр Иван Владиславович. – Саратов, 2012. – 179 с.

98. Климова, С. А. Электрофизические свойства пленочных фотопроводящих структур на основе CdS со свинцовосодержащим органическим монослойным покрытием : дис. ... канд. физ.мат. наук : 05.27.01 / Климова Светлана Александровна. – Саратов, 2010. – 181 с. 99. Шишкин, М.И. Фотоэлектрические и оптические свойства полупроводников, обнаруживающих влияние света на выход вторичных ионов : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 05.27.01 / Шишкин Михаил Игоревич. – Саратов, 2016. – 120 с.

100. Touati, B. Cd<sup>2+</sup> doped PbS thin films for photovoltaic applications: Novel low-cost perspective /
B. Touati, A. Gassoumi, C. Guasch, N.K. Turki // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2017. – V. 67. – P. 20-27.

101. Kaushik. H.K. Optical properties of CdS:Pb thin layer deposited on glass substrate / H.K.
Kaushik, S. Kumar, M.G. Chaudhary, S. Khan // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2020. –
V. 58. – P. 11-15.

102. Deshmukh, L.P. Preparation and properties of  $(CdS)_{x}$ -(PbS)<sub>l-x</sub> thin-film composites / L.P. Deshmukh, B.M. More, S.G. Holikatti, P.P. Hankare // Bull. Mater. Sci. – 1994. – V. 17. – No. 5. – P. 455-463.

103. Suryavanshi, K.E. Growth XRD and SEM characterization of chemically deposited  $Pb_xCd_{1-x}S$  thin films / K.E. Suryavanshi, A.M. Patil, R.B. Dhake // Journal of Applicable Chemistry. – 2015. – V. 4. – Iss. 4. – P. 1227-1236.

104. Шугуров, А.Р. Механизмы периодической деформации системы «пленка – подложка» под действием сжимающих напряжений / А.Р. Шугуров, А.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – С. 23-32.

105. Hodes, G. Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition
/ G. Hodes // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – V. 9. – Iss. 18. – P. 2181-2196.

106. Suryavanshi, K.E. Optical properties of PbxCd1-xS thin films prepared by chemical bath deposition method / K.E. Suryavanshi, R.B. Dhake, A.M. Patil // Int. J. Adv. Sci. Res. – 2014. – V. 2. – Iss. 4. – P. 858-861.

107. Kamruzzaman, M. Synthesis and characterization of the as-deposited Cd1-xPbxS thin films prepared by spray pyrolysis technique / M. Kamruzzaman, R. Dutta, J. Podder // Semiconductors. – 2012. – V. 46. – P. 957-961.

108. Vegard, L. Sko-norske Vidensk / L. Vegard // Akad. Mat. Naturn Kbisse. – 1947. – № 2. – P. 83. 109. Kobayashi, T. Preparation and semiconductive properties of rock salt type solid solution systems, Cd<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>S (M = Sr, Ca, Mg, Pb, Sn) / T. Kobayashi, K. Susa, S. Taniguchi // J. Phys. Chem. Solids. – 1979. – V. 40. – Iss. 10. – P. 781-785.

110. Corll, J.A. Recovery of the high-pressure phase of cadmium sulfide / J.A. Corll // J. Appl. Phys.
– 1964. – V. 35. – P. 3032-3033.

111. Rooymans, C.J.M. Structure of the high pressure phase of CdS, CdSe, and InSb / C. J. M. Rooymans // Phys. Lett. – 1963. – V. 4. – Iss. 3. – P. 186-187.

112. Susa, K. High-pressure synthesis of rock-salt type CdS using metal sulfide additives / K. Susa,
T. Kobayashi, S. Taniguchi // J. Solid State Chem. – 1980. – V. 33. – Iss. 2. – P. 197-202.

113. Shannon. R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Cryst. A. – 1976. – V. 32. – P. 751-767.

Williamson, G.K. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram / G.K. Williamson,
W.H. Hall // Acta Metallurgica. – 1953. – V. 1. – Iss. 1. – P. 22-31.

115. Кривоглаз, М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах
/ М.А. Кривоглаз. – Киев : Наук. думка, 1983. – 408 с.

116. Wilkens, M. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles / M. Wilkens // Phys. Status Solidi (a). – 1970. – V.
2. – Iss. 2. – P. 359-370.

117. Ungar, T. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis / T. Ungar, A. Borbely // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – Iss. 21. – P. 3173-3175.

118. Ungar, T. Dislocation model of strain anisotropy / T. Ungar // Powder Diffr. – 2008. – V. 23. –
Iss. 2. – P. 125-132.

119. Ungar, T. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice / T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely // J. Appl. Cryst. – 1999. – V. 32. – P. 992-1002.

120. Borbely, A. Computer program ANIZC for the calculation of diffraction contrast factors of dislocations in elastically anisotropic cubic, hexagonal and trigonal crystals / A. Borbely, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribarik, T. Ungar // J. Appl. Cryst. – 2003. – V. 36. – P. 160-162.

121. Padaki, V.C. Elastic constants of galena down to liquid helium temperatures / V.C. Padaki, S.T. Lakshmikumar, S.V. Subramanyam, E.S.R. Gopal // Pramana. – 1981. – V. 17. – P. 25-32.

122. X-ray evaluation of dislocation density in ODS-Eurofer steel / R.A. Renzetti, H.R.Z. Sandim,
R.E. Bolmaro, P.A. Suzuki, A. Moslang // Mat. Sci. Eng. A. – 2012. – V. 534. – P. 142-146.

123. Scardi, P. Fourier modelling of the anisotropic line broadening of X-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects / P. Scardi, M. Leoni // J. Appl. Cryst. – 1999. – V. 32. – P. 671-682.

124. Revealing the powdering methods of black makeup in Ancient Egypt by fitting microstructure based Fourier coefficients to the whole x-ray diffraction profiles of galena / T. Ungár, P. Martinetto, G. Ribárik, E. Dooryhée, P. Walter, M. Anne // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – Iss. 4. – P. 2455-2465.

125. Ashkhotov, O.G. Kinetics of electron-stimulated oxygen adsorption on the lead surface / O.G.
Ashkhotov, I.B. Ashkhotova // Physics of the Solid State. – 2012. – V. 54. – P. 1684-1687.

126. Raman scattering from the misfit-layer compounds SnNbS<sub>3</sub>, PbNbS<sub>3</sub> and PbTiS<sub>3</sub> / M. Hangyo,
S. Nakashima, Y. Hamada, T. Nishio, Y. Ohno // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 11291–11297.

127. Growth of PbS nanocrystals thin films by chemical bath / R.G. Perez, G.H. Tellez, U.P. Rosas, A.M. Torres, J.H. Tecorralco, L.C. Lima, O.P. Moreno // JMSE-A. – 2013. – V. 3. – P. 1–13.

Sherwin, R. Effect of isotope substitution and doping on the Raman spectrum of galena (PbS) / R. Sherwin, R.J.H. Clark, R. Lauck, M. Cardona // Solid State Commun. – 2005. – V. 134. – Iss. 8. – P. 565-570.

129. Tohidi, T. Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions / T. Tohidi, K. Jamshidi-Ghaleh, A. Namdar, R. Abdi-Ghaleh // Mat. Sci. Semicond. Process. – 2014. – V. 25. – P. 197-206.

130. Krauss T.D. Observation of coupled vibrational modes of a semiconductor nanocrystal / T.D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner, // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 76. – P. 1376-1379.

131. Raman spectra of (PbS)<sub>1.18</sub>(TiS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> misfit compound / S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A. Cantarero, A. Cros, A.N. Titov // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. – V. 462. – Iss. 1-2. – P. 422–426.

132. Optical phonons in nanoclusters formed by the Langmuir-Blodgett technique / A. Milekhin, L. Sveshnikova, T. Duda, N. Surovtsev, S. Adichtchev, D.R.T. Zahn // Chinese J. Phys.  $-2011. - V. 49. - N_{\text{P}} 1. - P. 63-70.$ 

Vasilevskiy, M.I. Dipolar vibrational modes in spherical semiconductor quantum dots / M.I.
 Vasilevskiy // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 195326.

134. Rolo, A.G. Raman spectroscopy of optical phonons confined in semiconductor quantum dots and nanocrystals / A.G. Rolo, M.I. Vasilevskiy // J. Raman Spectrosc. – 2007. – V. 38. – Iss. 6. – P. 618-633.

135. Polar optical phonons in semiconducting CdS nanocrystals / A.I. Belogorokhov, I.A. Belogorokhov, R.P. Miranda, M.I. Vasilevskii, S.A. Gavrilov // J. Exp. Theor. Phys. – 2007. – V. 104. – Iss. 1. – P. 111-119.

136. Optical vibrational modes in (Cd, Pb, Zn)S quantum dots embedded in Langmuir–Blodgett matrices / A.G. Milekhina, L.L. Sveshnikova, S.M. Repinsky, A.K. Gutakovsky, M. Friedrich, D.R.T. Zahn // Thin Solid Films. – 2002. – V. 422. – Iss. 1-2. – P. 200–204.

137. Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes / I.O. Oladeji, L. Chow, J.R. Liu, W.K. Chu, A.N.P. Bustamante, C. Fredricksen, A.F. Schulte // Thin Solid Films. – 2000. – V. 359. – Iss. 2. – P. 154-159.

138. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films / S.M.
Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.-S. Joo, C.D. Lokhande // Curr. Appl. Phys. – 2011. – V. 11. – Iss. 2. –
P. 117-161.

139. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. –
448 с.

140. Батлер, Дж.Н. Ионные равновесия / Дж.Н. Батлер. – Ленинград. : Химия, 1973. – 448 с.

141. Макурин, Ю.Н. Промежуточный комплекс в химических / Ю.Н. Макурин, Р.Н. Плетнев,

Д.Г. Клещев, Н.А. Желонкин. – Свердловск : АН СССР УрО, 1990. – 78 с.

142. Marcus, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at
298.15 K / Y. Marcus // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1991. – V. 87. – №
18. – P. 2995–2999.

143. Strizhak, P. Slow passage through a supercritical Hopf bifurcation: Time-delayed response in the Belousov-Zhabotinsky reaction in a batch reactor / P. Strizhak, M. Menzinger // J. Chem. Phys. – 1996.
– V. 105. – № 24. – P. 10905–10910.

144. Kalishyn, Y.Y. The effect of oxygen on time-dependent bifurcations in the Belousov-Zhabotinsky oscillating chemical reaction in a batch / Y.Y. Kalishyn, M. Rachwalska, V.O. Khavrus, P.E. Strizhak // Phys. Chem. Chem. Phys. -2005 - V.7 - N = 8 - P.1680 - 1686.

145. Маркарян, Э.С. Приложение основ теории саморганизации при анализе процессов упорядочения при формировании анодных оксидов на алюминии / Э.С. Маркарян // Письма о Материалах. – 2015. – Т. 5. – В. 1. – С. 52-56.

146. Maskaeva, L.N. Temperature range of decomposition and degradation of  $Cd_x Pb_{1-x}S$  supersaturated solid solutions / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, A.I. Gusev // Dokl. Phys. Chem. – 2003. – V. 390. – P. 147-151.

147. Саввакин, Г.И. Проявление принципа самоорганизации в процессах кристаллизации метастабильных фаз в сильнонеравновесных условиях / Г.И. Саввакин, В.И. Трефилов // ДАН СССР. – 1987. – Т. 293. – № 1. – С. 91-95.

148. Уваров, Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – В. 4. – С. 307-329.

149. Хайрутдинов, Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц / Р.Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – В. 2. – С. 125-139.

150. Анодные окисные покрытия на легких сплавах / Под общ. ред. И.Н. Францевича. – Киев
: Наукова думка, 1977. – 259 с.

151. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов / И.Л. Батаронов, А.Л. Гусев, Ю.В. Литвинов, Е.Л. Харченко, Ю.Н. Шалимов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 11. – В. 55. – С. 118-126.

152. Маскаева, Л.Н. Гидрохимический синтез, структура и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения Me<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S (Me – Zn, Cd, Cu, Ag) : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.04
/ Маскаева Лариса Николаевна. – Екатеринбург, 2004. – 387 с.

153. Урицкая, А.А. Химическое осаждение из растворов тонких пленок сульфида кадмия на поверхность стекла : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.00 / Урицкая Алла Александровна. – Свердловск, 1966. – 174 с.

154. Криницина, И. А. Физико-химические закономерности процесса получения твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S химическим осаждением : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Криницина Ирина Александровна. – Свердловск, 1980. – 174 с.

155. Reddy, G.B. Solution grown (PbS)<sub>1-x</sub>-(CdS)<sub>x</sub> composite selective surfaces / G.B. Reddy, D.K.
Pandya, K.L. Chopra // Sol. Energy Mater. – 1987. – V. 15. – Iss. 5. – P. 383-390.

156. Vegard, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome / L. Vegard //
Zeitschrift für Physik. – 1921. – № 5. – P. 17-26.

157. Cruceanu, E. Solutions solides dans les systèmes CdS-CdTe et HgSe-CdSe / E. Cruceanu, D. Niculescu, // Compt. Rend. Acad. Sci. – 1965. – V. 261. – P. 935-938.

158. Sowa, H. On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to NaCl-type phase transition in CdS: an X-ray diffraction study / H. Sowa // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7. – Iss. 1. – P. 73-78.

159. Features of the formation of thin films of supersaturated  $Cd_xPb_{1-x}S$  solid solutions by chemical bath deposition / L.N. Maskaeva, A.D. Kutyavina, V.F. Markov, I.V. Vaganova, V.I. Voronin // Russian Journal of General Chemistry – 2018. – V. 88. – Iss. 2. – P. 295-304.

160. Волков, А.В. Обратимый переход чувствительное и нечувствительное состояние в пленках твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S / А.В. Волков, В.Н. Вигдорович, Д.П. Колесников // Физика и техника полупроводников – 1987. – Т. 21. – В. 1. – С. 90-94.

161. Sharma, N.C. The structural properties of Pb<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>S films of variable optical gap / N.C. Sharma,
D.K. Pandya, H.K. Sehgal, K.L. Chopra // Thin Solid Films. – 1977. – V. 42. – Iss. 3. – P. 383-391.

162. Morimoto, J. Auger electron spectroscopy of Cu<sub>2</sub>S–CdS heterojunction interface / J. Morimoto
// Jpn. J. Appl. Phys. – 1980. – V. 19. – Iss. 6. – P. L296.

163. Chen, J.H. Growth and characteristics of lead sulfide nanocrystals produced by the porous alumina membrane / J.H. Chen, C.G. Chao, J.C. Ou, T.F. Liu // Surface Science. – 2007. – V. 601. – Iss. 22. – P. 5142-5147.

164. Kul M. Characterization of PbS film produced by chemical bath deposition at room temperature
/ M. Kul // Anadolu Univ. J. Sci. Technol. B. – 2019. – V. 7. – Iss. 1. – P. 46-58.

165. Cao, H. Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes / H. Cao, G. Wang, S. Zhang, X. Zhang // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – № 13. – P. 3280.

Smith, G.D. First- and second-order Raman spectra of galena (PbS) / G.D. Smith, S. Firth, R.J.H.
Clark, M. Cardona // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 92. – P. 4375.

167. Maskaeva, L.N. Thin films of supersaturated substitutional solid solutions  $Cu_x^{(1)}Pb_{1-x}S_{1-\delta}$ : chemical deposition, crystal structure and chemical sensor application / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, A.I. Gusev // Thin Solid Films. – 2004. – V. 461. – Iss. 2. – P. 325-335.

168. Synthesis, structural, optical, electrical and thermoluminescence properties of chemically deposited PbS thin films / F. Göde, E. Güneri, F.M. Emen, V. Emir Kafadar, S. Ünlü // J. Lumin. – 2014. – V. 147. – P. 41-48.

169. Sulfide precursor concentration and lead source effect on PbS thin films properties / L. Beddek,
M. Messaoudi, N. Attaf, M.S. Aida, J. Bougdira, // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 666. – P. 327-333.

170. Spectra-selective PbS quantum dot infrared photodetectors / K. Qiao, H. Deng, X. Yang, D. Dong, M. Li, L. Hu, H. Liu, H. Song, J. Tang // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – Iss. 13. – P. 7137-7143.

171. Hone, F.G. Synthesis and characterization of lead sulphide thin films from ethanolamine (ETA) complexing agent chemical bath / F.G. Hone, F.B. Dejene // Mater. Res. Express. – 2018. – V. 5. – P. 026409.

172. Fu, T. Research on gas-sensing properties of lead sulfide-based sensor for detection of  $NO_2$  and  $NH_3$  at room temperature / T. Fu // Sens. Actuators B Chem. -2009. - V. 140. - Iss. 1. - P. 116-121.

173. Characterization of PbS films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) for CdS/PbS solar cells application / C.E. Pérez-García, S. Meraz-Dávila, G. Arreola-Jardón, F. de Moure-Flores, R. Ramírez-Bon, Y.V. Vorobiev // Mater. Res. Express. – 2020. – V. 7. – № 1. – P. 015530.

Mohammed, M.K.A. Studying the structural, morphological, optical, and electrical properties of CdS/PbS thin films for photovoltaic applications / M.K.A. Mohammed // Plasmonics. – 2020. – V. 15. – P. 1989-1996.

175. Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors / I.E. Morales-Fernandez, M.I. Medina-Montes, L.A. Gonzalez, B. Gnade, M.A. Quevedo-Lopez, R. Ramírez-Bon // Thin Solid Films. – 2010. – V. 519. – Iss. 1. – P. 512-516.

176. Highly loaded PbS/Mn-doped CdS quantum dots for dual application in solar-to-electrical and solar-to-chemical energy conversion / J.Y. Kim, Y.J. Jang, J. Park, J. Kim, J.S. Kang, D.Y. Chung, Y.E. Sung, C. Lee, J.S. Lee, M.J. Ko // Appl. Catal. B. – 2018. – V. 227. – P. 409-417.

177. Nkrumah, I. Optical and structural properties of PbCdS ternary thin films deposited by chemical bath deposition / I. Nkrumah, F.K. Ampong, B. Kwakye-Awuah, T. Eve // Adv. Phys. – 2015. – V. 11. – P. 2954-2959.

Touati, B. Cd<sup>2+</sup> doped PbS thin films for photovoltaic applications: novel low-cost perspective /
B. Touati, A. Gassoumi, C. Guasch, N.K. Turki //Mater. Sci. Semicond. Process. – 2017. – V. 67. – P. 20-27.

179. An insight into optical properties of Pb:CdS system (a theoretical study) / M.J. Khan, Z. Kanwal,
M.N. Usmani, M. Zeeshan, M. Yousaf // Mater. Res. Express. – 2019. – V. 6. – P. 065904.

180. Gugliemi, M. Preparation and characterization of  $Hg_xCd_{1-x}S$  and  $Pb_xCd_{1-x}S$  quantum dots and doped thin films / M. Gugliemi, A. Martucci, J. Fick, G. Vitrant // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1998. – V. 11. – P. 229-240.

181. Hakeem, H.S. Preparing and studying structural and optical properties of  $Pb_{1-x}Cd_xS$  nanoparticles of solar cells applications / H.S. Hakeem, N.K. Abbas // Baghdad Science Journal. – 2021. – V. 18. – No 3. – P. 640-648.

182. Patil, A.R. Optical and photoconductivity properties of Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S thin films / A.R. Patil // JETIR.
2019. - V. 6. - Iss. 3. - P. 570-572.

183. Gogoi, L. Influence of Cd content on structural and optical properties of chemical bath deposited Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S thin films / L. Gogoi, S. Chaliha, D.J. Borah, P.K. Saikia // Bull. Mater. Sci. – 2021. – V. 44. – Article number: 225.

184. Chanu, N.L. Photoluminescence study of PbS and PbCdS nanocrystalline thin films fabricated by chemical bath deposition technique / N.L. Chanu, Dr. L.R. Singh // International Journal of Scientific Development and Research. – 2020. – V. 5. – Iss. 3. – P. 353-356.

185. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов. – М. : Наука, 1977.
– 366 с.

186. Kostoglou, M. Incipient CdS thin film formation / M. Kostoglou, N. Andritsos, A.J. Karabelas //
J. of colloid and interface science. - 2003. - V. 263. - Iss.1. - P. 177-189.

187. Mukherjee, A. Influence of nickel incorporation in CdS: Structural and electrical studies / A.
Mukherjee, M.R. Das, A. Banerjee, P. Mitra // Thin Solid Films. – 2020. – V. 704. – P. 138005.

188. Dornhaus, R. G. Narrow-gap semiconductors / R. Dornhaus, G. Nimtz, B. Schlicht. – Berlin, New York : Springer-Verlag, 1985. – 309 p.

189. Sood, A.K. Metastable  $Pb_{1-x}Cd_xS$  epitaxial films. III. Optical properties / A.K. Sood, J.N. Zemel // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. – P. 5292-5294.

190. Оптическая ширина запрещенной зоны полупроводников Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te и Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te / П.В.
Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю.В. Сидоренко, Ю.А. Шостак, А. Родзик // ФТП. – 2001.
– Т. 35. – В. 8. – С. 937-940.

191. Lead sulfide films with low iron doping: Correlation between iron position and optical properties evolution / E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, L.N. Maskaeva, I.V. Vaganova, N.A. Chufarova, V.P. Glazkov // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 852. – P. 156932.

192. Баженов, А.В. Влияние дислокаций на оптические свойства твердых тел / А.В. Баженов,
Ю.А. Осипьян, Э.А. Штейман // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – № 11. – С. 3190-3192.

193. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина,
Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. – М. : Наука, 1975. – 220 с.

194. Blakemore, J.S. Solid state Physics / J.S. Blakemore. – Cambridge : Cambridge University Press,
1985. – 506 p.

195. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом / Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин, А.В. Поздин, И.О. Селянин, А.И. Михайлова // ФТП. – 2021. – Т. 55. – № 11. – С. 1049-1058.

196. Головань, Н.В. Влияние адсорбции сернистого ангидрида на поверхностный потенциал сульфида кадмия / Н.В. Головань, В.А. Смынтына, Л.М. Шмилевич // Журнал физической химии.
– 1992. – Т. 66. – № 4. – С. 1073-1076.

197. Головань, Н.В. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора на основе сульфида кадмия / Н.В. Головань, А.И. Гудис, В.А. Смынтына // Журнал аналитической химии.
– 1991. – Т. 46. – № 12. – С. 2374-2379.

198. Марков, В.Ф. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 846-850.

199. Способ получения полупроводникового материала для селективного детектора оксидов азота / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, С.Н. Уймин, Н.В. Маркова, Г.А. Китаев // патент №2143677 РФ. – Выдан 27.12.1999.

200. Волькенштейн, Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции / Ф.Ф. Волькенштейн. – М. : Наука, 1987. – 345 с.

201. Полупроводниковый чувствительны элемент для селективного детектора оксидов азота и способ его получения / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Ю.С. Поликарпова, М.П. Миронов, В.Н. Родин, Л.С. Соловьев, Б.В. Берг, В.Н. Потапов // патент №2305830 РФ. – Выдан 10.09.2007.