

Н. А. Форостяная<sup>1</sup>, А. О. Полепишина<sup>1</sup>,  
В. Ф. Марков<sup>1,2</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, 620002,  
Екатеринбург, ул. Мира, 19.  
E-mail: natal-ku8@yandex.ru

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России,  
Екатеринбург, ул. Мира, 22.  
E-mail: mln@ural.ru

## Получение пленок твердых растворов системы CdS-PbS путем модификации поверхности пленки сульфида кадмия при выдержке в водном растворе соли свинца\*

Изучены состав, структура и морфология многофазных полупроводниковых пленок свежесаженного сульфида кадмия и пленок CdS, выдержанных в растворе ацетата свинца  $PbAc_2$ . Композиции на основе сульфида кадмия, образовавшиеся на межфазной границе  $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{(аqua)}$ , исследовали методами электронной микроскопии, а также с помощью спектров комбинационного рассеяния. Впервые показана возможность получения твердых растворов замещения в халькогенидных системах путем ионного обмена на межфазной границе «пленка халькогенида металла – водный раствор». Обобщая полученные результаты, можно заключить, что выдержка химически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца обеспечивает включение PbS в состав пленки с образованием тонкопленочных композиций CdS-PbS, в том числе твердых растворов замещения  $Pb_{1-x}Cd_xS$ . При этом последующая термообработка слоев при 423 К повышает содержание сульфида свинца в твердом растворе.

\* Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

© Форостяная Н. А., Полепишина А. О., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., 2014

### Введение

Известно, что твердые растворы системы CdS-PbS могут применяться в качестве тонкопленочных солнечных элементов с *p-n*-переходом

[1]. Кроме того, введение в состав узкозонного сульфида свинца в структуру широкозонного полупроводника CdS способствует увеличению дег-

радиационной, в частности радиационной стойкости тонких пленок [2]. Преимуществом твердых растворов  $Pb_xCd_{1-x}S$  также является возможность плавного регулирования ширины запрещенной зоны путем изменения состава, а следовательно, оптических и электрофизических свойств. В связи с этим актуальной становится разработка методов синтеза твердых растворов системы CdS-PbS, позволяющих расширить диапазон их составов. Известно, что для получения указанных соединений используют, например, термическое испарение в вакууме спеченной шихты, состоящей из CdS и PbS [2], гидрoхимическое осаждение [3–7], синтез с применением техноло-

гий Ленгмюра – Блоджетт [8], метод спрей-пиролиза [9].

В настоящей работе для получения твердого раствора в системе CdS-PbS был использован простой, экономичный технологический прием – химическое осаждение их водных сред с применением модификации поверхности тонкой пленки халькогенида металла путем выдержки ее в растворе соли другого металла.

Целью настоящей работы являлось исследование состава, структуры и морфологии пленок твердых растворов системы CdS-PbS, полученных методом ионообменного замещения на межфазной границе «пленка CdS – водный раствор соли свинца».

### Экспериментальная часть

В качестве исходного материала были использованы тонкие пленки сульфида кадмия толщиной 250–300 нм, полученные методом гидрoхимического осаждения из реакционной системы, содержащей хлорид кадмия  $CdCl_2$ , лимоннокислый натрий  $Na_3C_6H_5O_7$ , водный раствор аммиака  $NH_4OH$  и тиокарбамид  $N_2H_4CS$ . Осаждение вели в течение 90 минут при температуре 353 К на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1.

Модификация поверхности тонких пленок сульфида кадмия заключалась в выдерживании гидрoхимически осажденной пленки CdS в растворе соли свинца (II), в качестве которой использовали ацетат свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ .

Продолжительность выдержки синтезированных слоев CdS в водном растворе  $Pb(CH_3COO)_2$  при температурах

353–368 К варьировалось от 1 до 9 часов.

Предполагалось, что при этом на границе раздела фаз «тонкая пленка – водный раствор соли кадмия (II)» будет протекать гетерогенная топохимическая ионообменная реакция, характеризующаяся стехиометрическим замещением ионов кадмия  $Cd^{2+}$  из твердой фазы тонкой пленки CdS на ионы свинца  $Pb^{2+}$  из раствора.

Измерения толщины образцов пленок были выполнены на интерферометре МИИ-4.

Термическую обработку пленок проводили в электропечи «ПМ-1.0–7» с использованием следующего режима: образцы помещали в печь и медленно нагревали от комнатной температуры до 573 К и отключали нагрев. Пленки подвергались нагреву со скоростью 3,5 град/мин.

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок сульфида олова использовали метод растровый электронной микроскоп MIRA3LMV с рентгеноспектральным электронным микронзондовым анализом (EDX). При проведении элементного анализа глубина анализируемого слоя составляла  $\sim 1$  мкм при напряжении первичного пучка 20 кВ. Поскольку толщина исследуемых пленок изменялась в пределах от 0,3 до 1,0 мкм, для уменьшения фонового сигнала от ситалловой или стеклянной подложек

в ряде случаев напряжение пучка снижали до 10 кВ с целью уменьшения глубины анализа.

Точность определения элементного состава в атомных долях составляла  $\sim 10\%$ .

Для структурных исследований пленок привлечена лазерная КР-спектроскопия. Исследования выполнены на спектрометре RENISHAW RAMASCOPE. Спектры регистрировали на микроанализаторе «Микронзонд Mole» (аргоновый лазер мощностью до 600 мВт,  $\lambda = 514.5$  нм).

## Результаты и обсуждение

Для уменьшения объема экспериментальных исследований весьма актуальна возможность прогнозирования состава и структуры пленок. С точки зрения химической термодинамики, возможность обменной реакции на межфазной границе  $CdS_{\text{ТВ}}/Pb^{2+}_{\text{р-р}}$  определяется разностями значений произведений растворимости исходного вещества (CdS) и продукта реакции (PbS), составляющих соответственно  $1.6 \cdot 10^{-28}$  и  $7.9 \cdot 10^{-27}$ , концентрацией ионов металлов, участвующих в процессе, температурой и значением pH раствора, поэтому для установления условий протекания ионообменной реакции был проведен расчет энергии Гиббса в зависимости от температуры и pH обменного процесса (рис. 1). Расчеты показали, что в условиях проведения синтеза от 298 до 368 К вероятность протекания ионообменной реакции возрастает с уменьшением pH от 8 до 0, а, значит, существует высокая вероятность образования твердого раствора  $Pb_{1-x}Cd_xS$  путем ионнообменного замещения кадмия на свинец (II).

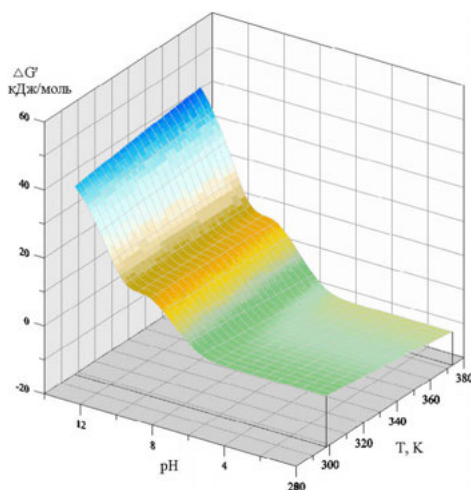


Рис. 1. Температурная зависимость энергии Гиббса процесса ионообменного замещения в системе CdS-PbS

Результаты расчетов были использованы для выбора оптимальных условий при организации ионообменного процесса в системе  $CdS_{\text{ТВ}}/Pb(II)_{\text{aq}}$ .

Толщина пленок CdS и модифицированного сульфида кадмия путем ее выдержки в водном растворе ацетат свинца составила 300 нм.

На рис. 2 показаны электронно-микроскопические изображения поверхности пленок CdS (а), PbS (б) и CdS, выдержанных в водном растворе ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  при максимальной из используемых температур – 368 К. Продолжительность выдержки пленки сульфида кадмия в растворе ацетата свинца составила 60 минут (в) и 540 минут (з).

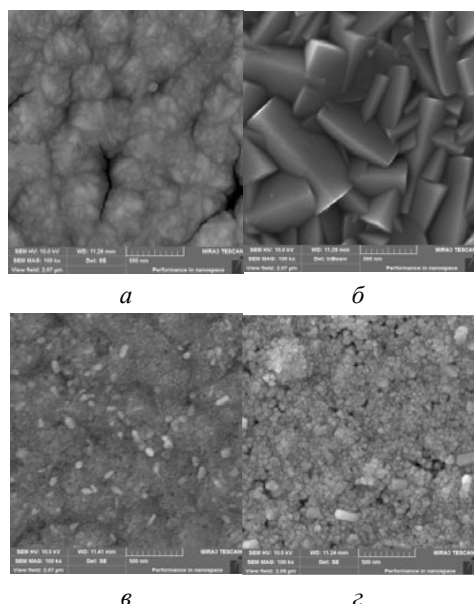


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок CdS (а), PbS (б) и CdS, выдержанных в растворе соли свинца при температуре 363 К в течение 1 (в) и 9 (з) часов

По результатам растровой электронной микроскопии в структуре поверхности модифицированных образцов были отмечены значительные изменения по сравнению с исходными пленками. С увеличением продолжительности и температуры ионообменного процесса наблюдается образование глобул, диаметр которых достигает 1 мкм, которые в свою очередь

состоят из нанокристаллитов размером 10–50 нм.

Данные элементного анализа пленки в различных точках поверхности свидетельствуют о том, что пленка состоит в основном из свинца, серы и кадмия. Следовательно, можно говорить о вхождении свинца в пленку. Также был сделан вывод о том, что увеличение температуры и продолжительности ионного обмена приводит к росту содержания свинца и уменьшению содержания кадмия в пленке, содержание серы при этом меняется незначительно, в пределах ошибки анализа.

Так, максимально достигнутое количество свинца в составе тонкой пленки составило 42,6 ат. %. Это значение было достигнуто выдерживанием пленки сульфида кадмия в водном растворе ацетата свинца в течение 540 минут при температуре процесса 368 К. Количество свинца в образце, соответствующем 60-минутному ионообменному процессу при той же температуре, составило 8,27 ат. %, т. е. при увеличении времени контакта тонкой пленки CdS с раствором соли свинца, содержание свинца в составе пленки возросло более, чем в пять раз.

Для аттестации пленок сульфида кадмия, модифицированных в растворе ацетата свинца, использовали спектры комбинационного рассеяния, представленные на рис. 3.

На спектрах комбинационного рассеяния, представленных на рис. 3, в спектре сульфида кадмия присутствует интенсивный пик  $322\text{ см}^{-1}$ , характерный для CdS [10]. Характеристический пик сульфида свинца [11]  $138\text{ см}^{-1}$  последовательно смеща-

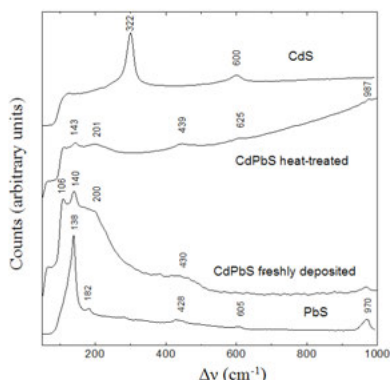


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния пленок CdS, PbS и термообработанной и свежесажженной CdS-PbS

ется в высокочастотную область до  $143 \text{ см}^{-1}$  как для свежесажженных, так и для термообработанных пленок.

Это, вероятно, обусловлено замещением атомов свинца на более легкие

атомы кадмия, т. е. из этого мы можем сделать вывод об образовании твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  со стороны свинца. Причем термический отжиг обеспечивает более высокое содержание кадмия в структуре сульфида свинца ( $143$  против  $140 \text{ см}^{-1}$ ).

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что выдержка химически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца обеспечивает включение PbS в состав пленки с образованием тонкопленочных композиций CdS-PbS, в том числе твердых растворов замещения  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ . При этом последующая термообработка слоев при  $423 \text{ K}$  повышает содержание сульфида свинца в твердом растворе.

1. Obaid A. S., Mahdi M. A., Hasson Z., Bououdina M. *Superlattices and Microstructures*, 2012, 52, 816.
2. Malyar I. V., Stetsyura S. V. *Semiconductors*, 2011, 45, 888.
3. Mohammed M. A., Mousa A. M., Ponpon J. P. *J. semiconductor technol. Science*, 2009, 9, 117.
4. Bhushan S., Chandra T. *Turk. J. Phys.*, 2008, 32, 21.
5. Ezenwa I. A., Ekpunobi A. J. *Pacif. J. scienc. technol.*, 2010, 11, 404.
6. Bhushan S., Mukher M., Bose P. *J. mater. science: materials in electron.*, 2002, 13, 581.
7. Snodh S., Mulyankan. *Intern. Res. J.*, 2009, II., 9.
8. Stetsyura S. V., Malyar I. V., Serdobintsev A. A., Klimova S. A. *Semiconductors*, 2009, 43, 1064.
9. Kamruzzaman M., Dutta R., Podder J. *Semiconductors*, 2012, 46, 957.
10. Prabhu Rajeev R. *Bull. Mater. Sci.*, 2008, 31, 511.
11. Gutiérrez P. R. *J. Mater. Scienc. Engineering*, 2013, A 3, 1.



**N. A. Forostyanaya<sup>1</sup>, A. O. Polepishina<sup>1</sup>,  
V. F. Markov<sup>1,2</sup>, L. N. Maskaeva<sup>1,2</sup>**

*<sup>1</sup>Ural Federal University, 19, Mira street, 620002,  
Ekaterinburg.*

*E-mail: natal-ku8@yandex.ru*

*<sup>2</sup>Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia,  
22, Mira street, 620002, Ekaterinburg. E-mail: mln@ural.ru*

## **Preparation of CdS-PbS solid solutions thin films by modifying of the cadmium sulfide film surface when it exposed to an aqueous solution of lead salt**

The composition, structure, and morphology of multiphase semiconductor as-deposited CdS films and CdS incubated in a lead acetate solution were studied. Compositions examined by electron microscopy and by the Raman scattering. For the first time it was present the formation of a solution at the interface «metal chalcogenide thin film - water solution». Summarizing the results, we can conclude that exposure precipitated films of cadmium sulfide in aqueous salt solution of lead ensures PbS part of the film with the formation of thin-film songs CdS-PbS, including solid solutions substitution  $Pb_{1-x}Cd_xS$ . With subsequent heat treatment of layers when 423 K increases the content of lead sulfide in the solid solution.