

## Влияние комплексообразующих добавок на структуру поверхности ионообменных пленок системы CdS – PbS

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

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Ул. Мира, 28.

г. Екатеринбург. E-mail: [markv@mail.ustu.ru](mailto:markv@mail.ustu.ru)

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России. Ул. С. Мира, 22. г. Екатеринбург. E-mail: [mln@ural.ru](mailto:mln@ural.ru)

С использованием атомно-силовой и растровой электронной микроскопии исследована микроструктура поверхности тонких пленок CdS, полученных методом гидрохимического осаждения после модифицирования их путем выдержки в водном растворе соли ацетата свинца, в том числе с добавками цитрата натрия и этилендиамина, выполняющими роль комплексообразующих агентов. Показано изменение химического состава пленок и морфологии поверхности в зависимости от условий модифицирования.

### Введение

Тонкопленочные соединения CdS – PbS привлекают к себе внимание исследователей вследствие возможности их практического применения в оптоэлектронике, солнцезащитных покрытиях, газовых и жидкостных сенсорах и фотоэлектрических солнечных элементах<sup>1</sup>. В настоящее время пленки гетерофазного полупроводника CdS-PbS получают термическим испарением в вакууме из шихты, содержащей определенные соотношения сульфидов кадмия и свинца<sup>2</sup>.

Весьма эффективным способом изменения состава, структуры и свойств нанокристаллических пленок халькогенидов металлов является их модифицирование путем выдержки в растворе соли другого металла<sup>3-6</sup>, условно названное ионообменным синтезом.

Предполагается, что при взаимодействии тонкой халькогенидной пленки с водным раствором могут протекать разнообразные физико-химические сорбционно-диффузионные процессы. Как показали ранее проведенные исследования<sup>3-6</sup>, одним из наиболее вероятных процессов может быть протекание гетерогенной топохимической ионообменной реакции между твердофазным халькогенидом и ионами металла в водном растворе с

образованием твердых растворов замещения.

Одним из факторов, оказывающих заметное влияние на скорость ионообменного процесса, является состав модифицирующего раствора, а именно, содержание в нем различных комплексообразующих металлы добавок. Следовательно, варьируя состав реакционной смеси, можно осуществлять контроль процесса формирования тонкопленочных композиций.

Целью настоящей работы являлось исследование микроструктуры, морфологии и элементного состава, модифицированных в водном растворе соли свинца, химически осажденных пленок CdS с использованием атомно-силовой и растровой микроскопии.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе являлись тонкие пленки сульфида кадмия, полученные химическим осаждением на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50 при температуре 353 К. В состав реакционной смеси при синтезе пленок входили соль хлорида кадмия CdCl<sub>2</sub>, тиокарбамид N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS и этилендиамин H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Осаждение слоев CdS вели в термостатируемых условиях в течение 90 мин.

Модифицирование пленок сульфида кадмия осуществляли путем их

погружения на определенное время в водные растворы ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  с концентрацией 0,04 моль/л. При этом с целью оценки влияния на процесс комплексообразования были использованы два состава реакционных смесей: соли индивидуального ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  и соли ацетата свинца с добавками комплексообразующих агентов: цитрата натрия  $Na_3C_6H_5O_7$  и этилендиамина  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ . Пленки CdS, модифицированные с использованием первого раствора, получили обозначение Cd-Pb-S-1, а с применением второго раствора - Cd-Pb-S-2. Добавка цитрата натрия обеспечивала образование в системе прочных цитратных комплексов свинца, а введение  $H_2NCH_2CH_2NH_2$  приводило к образованию устойчивых этилендиаминовых комплексов кадмия, облегчающих переход металла в жидкую фазу. Оба процесса проводили в герметичных бюксах объемом 50 мл, помещенных в термостат марки «ГЖ-ТБ-01» при температуре 363 К с точностью ее поддержания  $\pm 0,1$  К. Продолжительность выдержки пленок CdS в модифицирующих растворах варьировалась от 1 до 5 часов.

Толщину исследуемых слоев в работе оценивали с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М.

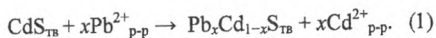
Элементный состав слоев изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-JSM 6390 LA с энергодисперсионным анализатором JED-2300 в отраженных электронах и вторичных электронах.

Изучение топографии образцов пленок осуществляли с использованием атомно-силовой микроскопии с применением сканирующего зондового микроскопа Ntegra Terra (Россия, NT-MDT) при сканировании в полуконтактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры.

Обработку АСМ – изображений слоев Cd-Pb-S проводили с использованием программы Gwyddion.

## Результаты и обсуждение

В исследуемой системе при погружении пленки CdS в раствор соли свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  возможно протекание на межфазной границе  $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{р-р}$  ионообменной реакции в соответствии со следующим уравнением:



Для реализации ионообменного процесса (1) и обеспечения его движущей силы необходимо создать такие условия, при которых образование твердой фазы  $PbS$  за счет взаимодействия ионов  $Pb^{2+}$  с  $S^{2-}$  будет более предпочтительным, чем для формирования фазы CdS. При этом ионы кадмия  $Cd^{2+}$  будут переходить из кристаллической структуры пленки в фазу водного раствора. Переход от одной кристаллической структуры к другой ( $CdS_{тв} \rightarrow PbS_{тв}$ ) может сопровождаться образованием промежуточных фаз – твердых растворов замещения  $Pb_xCd_{1-x}S_{тв}$ , как с одной, так и другой стороны.

Ранее был проведен расчет термодинамической вероятности протекания ионообменного процесса для рассматриваемых систем<sup>7</sup> по описанной ранее методике<sup>3</sup>.

Из результатов расчета можно заключить, что теоретически в обеих системах при определенных условиях (значении pH, температура) возможно осуществление топохимической реакции ионообменного замещения в системе  $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{р-р}$  с образованием твердых растворов замещения  $Pb_xCd_{1-x}S_{тв}$ .

В результате гидрохимического синтеза были получены пленки сульфида кадмия толщиной ~300 нм, которая практически не изменилась после ее выдержки в водном и незначительно уменьшилась за счет подтравливающего действия присутствующих в растворе цитрата натрия и этилендиамина в комплексном растворе ацетата свинца.

Интерес представляло исследование морфологических особенностей поверхности пленок сульфида кадмия, модифицированных в различных по составу растворах соли свинца.

На рис. 1 показаны трехмерные АСМ изображения поверхности модифицированной пленки CdS, выдержанной в водном растворе ацетата свинца – Cd-Pb-S-1 (а), а также в растворе, включающем добавки  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  – Cd-Pb-S-2 (б) при температуре 363 К в течение 5 часов.

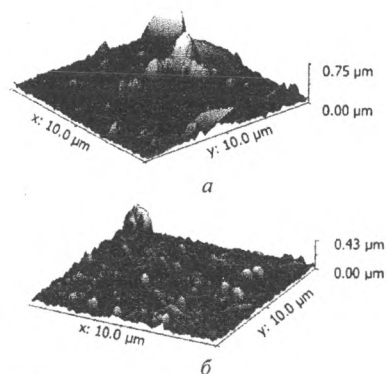


Рис.1. трехмерное изображение поверхности пленки CdS, выдержанной при 363 К в течение 5 часов в водном растворе ацетата свинца без добавок (а) и с добавлением комплексообразующих агентов – цитрата натрия и этилендиамина (б)

Из анализа изображений видно, что рельеф поверхности сильно неоднороден и включает как ориентированные по нормали к поверхности крупные остроконечные образования агрегатов частиц размером 1,5-2,5 мкм, так и наночастицы диаметром от 50 до 70 нм.

Для образца Pb-Cd-S-1 при среднем размере зернистых частиц ~ 300 нм, покрывающих поверхность подложки характерно образование более крупных агрегатов кристаллической природы с гладкой поверхностью хаотично расположенных по поверхности пленки. Исследование поверхности в режиме фазового контраста показало, что эти частицы принадлежат фазе, отличающейся по составу от основной массы частиц сульфида кадмия. Можно предположить, что эти агрегаты принадлежат сформировавшейся фазе с участием сульфида свинца.

По данным элементного энергодисперсионного анализа образцы пленок Pb-Cd-S-1 в среднем содержат Cd - 21.00 ат.%, Pb - 27.99 ат.%, S - 51.01 ат.%. Из полученных результатов можно предположить, что модификация пленки CdS путем ее выдержки в водном растворе ацетата свинца способствует формированию композитной структуры с образованием на поверхности пленки новой фазы, представляющей собой соединение сульфидов кадмия и свинца CdS-PbS предположительно твердый раствор  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ .

Для образцов Pb-Cd-S-2, как наблюдается на АСМ изображениях (рис. 1 (б)) характерна более однородная поверхность. Пленки в этом случае сформированы из глобул округлой формы со средним размером ~200 нм. Кроме того, наблюдаются и более крупные агрегаты 0,5–1,3 мкм, которые при ближайшем рассмотрении, состоят из меньших по размеру частиц. По сравнению со слоем Pb-Cd-S-1 отчетливо прослеживается сглаженный характер формы крупных агрегатов, как следствие подтраивающего действия присутствовавших в модифицировавшем растворе комплексантов. Можно также отметить топографическую неоднородность поверхности пленки при анализе изображения в режиме фазового контраста.

Проведенный элементный анализ пленок Cd-Pb-S-2 свидетельствует о том, что они в качестве основных элементов содержат 34,71 ат.% Cd и 41,61 ат.% S. Кроме того, в них обнаружен кислород в количестве 6,21 ат. %, содержание же свинца находится на уровне погрешности измерения (0,02 ат.%). Это свидетельствует о том, что присутствие сильных комплексообразующих агентов в виде цитрат-ионов препятствует протеканию ионообменной реакции замещения ионов кадмия на ионы свинца на межфазной границе “пленка CdS – водный раствор соли свинца”. В первую очередь, это является следствием резкого уменьшения в системе содержания свободных незакомплексованных ионов

свинца, способных вступать в ионообменную реакцию, а во-вторых, подтравливающим действием цитрата натрия по отношению к сульфиду кадмия, исключая возможность закрепиться вновь образующейся фазе на поверхности пленки.

Для оценки основных характеристик рельефа поверхности пленок была произведена обработка полученных их АСМ изображений с помощью модульной программы анализа данных СЗМ Gwyddion. Стоит отметить, что для обоих исследованных образцов характерны достаточно резкие перепады высот рельефа поверхности, о чем свидетельствует значительная разница между максимальной высотой профиля ( $R_t$ ) поверхности пленок Cd-Pb-S-1 (711 нм), Cd-Pb-S-2 (403 нм) и параметром, определяющим среднюю шероховатость ( $R_a$ ), которая составила соответственно 47 и 26 нм. Из этого следует, что средняя шероховатость ( $R_a$ ), поверхности пленки Cd-Pb-S-2 в ~1,8 раза меньше, чем у Cd-Pb-S-1. Установленные величины шероховатости слоев указывают на различия в особенностях модификации пленки CdS в водном растворе индивидуального ацетата свинца и в

растворе, включающем цитрат натрия и этилендиамин.

#### Библиографический список:

1. E. Omotoso, G. A. Adebeyega, M. A. Eleruja, B. Olofinjana, O. O. Akinwunmi, O. O. Ilori, B. A. Taleatu, E. O. Ajayi, *J. of non-oxide glasses*, **2013**, 5, 9.
2. A. G. Rokach, S. V. Stetsura, A. A. Serdobincev. *Izv. Saratov. Yn-ta, Ser. Phys.*, **2005**, 5 (1), 93.
3. Z. I. Smirnova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov, V. I. Voronin, M. V. Kuznetsov. *Kondens. sredi i megph. gr.*, **2012**, 14 (2), 250.
4. L. N. Maskaeva, E. A. Dubinina, H. N. Muhamedzyanov, V. F. Markov. *Butlerov Communications*, **2011**, 27 (15), 65.
5. L. N. Maskaeva, A. A. Moskaleva, V. F. Markov. *Butlerov Communications*, **2011**, 26 (10), 37.
6. M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski. *Thin Solid Films*, **1998**, 315, 301.
7. N. A. Forostyanaya, N. V. Permyakov, A. O. Polepishina, I. A. Maksimov, L. N. Maskaeva, V. F. Markov. *Chem. Phys. and mesoscopy*, **2014**, 16 (2), 274.