

На правах рукописи

Форостяная Наталья Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ CdS–PbS
ПУТЁМ ИОНООБМЕННОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2015

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

Научный руководитель : доктор химических наук, профессор
Маскаева Лариса Николаевна

Официальные оппоненты: **Поляков Евгений Валентинович**,
доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН
Институт химии твердого тела
УрО РАН, заместитель директора

Бушкова Ольга Викторовна,
доктор химических наук, ФГБУН
Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, главный
научный сотрудник лаборатории
химических источников тока

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»,
г. Казань

Защита состоится 19 ноября 2015 года в 14-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 212.285.23
на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620000, г. Екатеринбург,
ул. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Ураль-
ский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».
Адрес сайта, на котором размещена диссертация и автореферат:
<http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан _____ 2015 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Л.К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стремительно развивающиеся опто- и наноэлектроника требуют поиска принципиально новых полупроводниковых материалов, обеспечивающих вариabельность функциональных свойств в широких пределах. Этим требованиям в полной мере отвечают тонкопленочные твердые растворы замещения в системе CdS–PbS. В этих соединениях путем изменения содержания замещающего компонента возможно изменение ширины запрещенной зоны от широкозонного сульфида кадмия (2.4 эВ) до узкозонного сульфида свинца (0.41 эВ), а также варьирование максимума и диапазона спектральной чувствительности в видимой и всей ближней ИК-области спектра. Кроме того, создание гетерофазного полупроводникового материала, состоящего из широкозонной матрицы CdS и узкозонных низкоомных включений PbS в ее структуру, обеспечивает увеличение радиационной стойкости функциональных элементов на его основе.

Интерес к полупроводниковым твердым растворам замещения в системе CdS–PbS подтверждается большим числом публикаций, посвященных их исследованию и целенаправленному получению как физическими, так и химическими методами. Поскольку физические методы синтеза требуют сложной технологической аппаратуры, дороги в реализации и не всегда обеспечивают получение требуемых свойств, большое внимание в настоящее время уделяется низкотемпературным гидрохимическим методам получения.

Тем не менее, достигнутый к настоящему моменту уровень развития гидрохимического метода синтеза путем соосаждения PbS и CdS не обеспечивает получения твердых растворов с содержанием замещающего компонента со стороны PbS более 16 мол. %, а со стороны CdS – 1 мол. %. В этой связи актуально дальнейшее совершенствование гидрохимического синтеза. Большой интерес представляет использование для получения высокообогащенных твердых растворов замещения в системе CdS–PbS новой перспективной разновидности химического синтеза из водных растворов – ионообменной трансформации исходной пленки сульфида кадмия путем ее выдерживания в комплексном водном растворе соли свинца(II).

Актуальность работы также подтверждается и тем, что она выполнялась в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.1270.2014/К “Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники” (2014-2015 гг.); конкурсов на проведение научных исследований аспирантами, молодыми

учеными и кандидатами наук Уральского федерального университета в 2012 – 2014 годах в рамках реализации программы развития УрФУ.

Целью диссертационной работы являлось установление физико-химических закономерностей формирования высокообогащенных твердых растворов замещения в системе CdS–PbS методом ионообменной трансформации пленок сульфида кадмия, исследование их структуры, состава, морфологии и некоторых физических свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие теоретические и экспериментальные **задачи**:

1. На основе анализа ионных равновесий рассчитать граничные условия образования сульфида кадмия (базового материала для ионообменной трансформации) и сопутствующих фаз в реакционных смесях с различным составом.

2. Определить условия и провести гидрохимический синтез пленок CdS из реакционных ванн с различным лигандным фоном, исследовать их структуру, состав, морфологию с целью выбора исходного материала, обеспечивающего эффективность процесса ионообменной трансформации.

3. Провести оценку термодинамической вероятности осуществления обменной реакции замещения ионов кадмия Cd^{2+} на ионы свинца Pb^{2+} на межфазной границе «пленка CdS – водный раствор соли свинца».

4. Методом ионообменной трансформации исходной пленки CdS в водном растворе соли свинца получить слои твердых растворов замещения CdS–PbS широкого диапазона составов, исследовать их кристаллическую структуру, элементный и фазовый состав, морфологию.

5. Определить коэффициент твердофазной диффузии ионов свинца в пленках сульфида кадмия при их контакте с водным раствором соли свинца.

6. Исследовать структуру, фазовый состав, температурную устойчивость и способность к ионообменной модификации химически осажденных порошков CdS в водных растворах соли свинца.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые проведен сравнительный анализ концентрационных областей образования и условий гидрохимического синтеза, состава, структуры, морфологии пленок и порошков сульфида кадмия, полученных из реакционных смесей, содержащих различные по силе лиганды: цитрат-ионы, аммиак, этилендиамин, а также смесь цитрат-ионов с аммиаком.

2. Выявлены основные физико-химические закономерности ионообменной трансформации пленки сульфида кадмия в водном растворе соли свинца(II), характеризующие распределение элементов по ее толщине.

3. Определены элементный состав, кристаллическая структура, морфологические особенности пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных методом ионообменной трансформации слоев CdS в водном растворе соли свинца(II).

3. Впервые методом ионообменной трансформации получены пленки пересыщенных твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ с кубической структурой NaCl (B1) и максимальным содержанием замещающего компонента до 31.1 ± 0.3 мол. %.

4. Впервые определена величина эффективного коэффициента диффузии свинца в пленках CdS, составившая при 368 К $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$ см²/с по данным РФЭС и $(0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-15}$ см²/с по результатам обработки кинетических кривых накопления свинца в базовой матрице.

5. Впервые методом ионообменной трансформации нанопорошков CdS в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца синтезированы твердые растворы замещения $Cd_{1-x}Pb_xS$ со структурой B3, содержащие до 14.6 ± 0.1 мол. % сульфида свинца.

6. С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявлено смещение атомных слоев в кристаллической решетке сфалерита (B3) при формировании твердых растворов замещения CdS–PbS путем ионообменной трансформации нанопорошков CdS в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца.

Теоретическая значимость работы

Работа вносит существенный вклад в развитие представлений о гетерогенных процессах, протекающих на межфазной границе “твердая фаза – водный раствор”. Разработаны физико-химические основы перспективного научно обоснованного метода синтеза полупроводниковых соединений сложного состава, в основе которого лежит ионообменная трансформация пленок сульфида металла в водных растворах солей. В работе предложен расчетный метод прогнозирования обменной реакции в твердой фазе путем оценки ее термодинамической вероятности.

Практическая ценность

1. Методика расчета концентрационных областей образования сульфида кадмия в реакционных системах, содержащих различные по силе и природе комплексообразующие агенты, может использоваться для варьирования степени пересыщения по сульфиду металла, оказывающей влияние на скорость формирования, форму и размер зародышей твердой фазы.

Учет лигандного фона особенно важен для направленного синтеза пленок и нанопорошков сульфида кадмия с целью создания наиболее перспективного полупроводника для использования в качестве базовой матрицы при ионообменной трансформации, а также формирования твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ широкого диапазона составов как со стороны CdS, так и со стороны PbS.

2. Экспериментально определенный эффективный коэффициент диффузии свинца в химически осажденной пленке CdS при ее контакте с водным раствором ацетата свинца, имеет справочный характер.

3. Установленную термическую устойчивость модифицированных в водном растворе соли свинца нанопорошков CdS необходимо учитывать при использовании их в приборах опто- и наноэлектроники, работающих в условиях повышенных температур.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Анализ ионных равновесий в водных щелочных растворах солей кадмия с тиокарбамидом и влияние лигандного фона на состав, структуру и морфологию пленок и порошков сульфида кадмия.

2. Оценка термодинамической вероятности ионообменного замещения кадмия на свинца на межфазной границе $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{р-р}$.

4. Элементный и фазовый состав, структура, морфология, концентрационные профили распределения элементов по глубине пленок твердых растворов в системе CdS – PbS.

6. Значение эффективного коэффициента диффузии свинца в пленках сульфида кадмия при их контакте с водным раствором соли свинца.

5. Термическая стабильность фазового состава и размера частиц нанопорошков сульфида кадмия, полученных из различных реакционных смесей.

Личный вклад автора состоял в постановке задач исследования, проведении термодинамических расчетов, планировании и проведении экспериментов, обработке и систематизации полученного экспериментального материала. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводились совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Общая постановка целей и задач диссертационного исследования проведена совместно с научным руководителем работы.

Методология и методы диссертационного исследования. Для достижения цели диссертационного исследования использовались различные теоретические и экспериментальные методы. Анализ ионных равновесий в водных щелочных растворах соли кадмия и тиокарбамида с учетом лигандного фона позволил получить перспективные пленки и по-

рошки сульфида кадмия для ионообменной трансформации, а термодинамическая оценка вероятности протекания ионообменного процесса на межфазной границе $\text{CdS}_{\text{ТВ}}/\text{Pb}^{2+}_{\text{р-р}}$ обеспечила получение пленок и нанопорошков твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ широкого диапазона составов. Анализ структурно-морфологических и функциональных свойств исследуемых материалов проводился с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования (рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, КР спектроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциально-термического и термогравиметрического анализов, оптической спектроскопии), обеспечивающих **достоверность** полученных результатов.

Апробация работы. Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на I Всероссийской научно-практической конференции «Наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия» (Казань, 2010), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи (Казань, 2010), V Международной научной конференции «Научный потенциал XXI века» (Ставрополь, 2011), VII Miedzynarodowej naukowipraktycznej konferencji “Perspektywiczne opracowania sa nauka I technikum – 2011” (Poland, Przemysl, 2011), Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012), XXII Всероссийской научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2012), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы химической науки и образования» (Чебоксары, 2012), VII Всероссийской школы-конференции «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2012), Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем» (Екатеринбург, 2012), I Международной интернет-конференции «На стыке двух наук. Физико-химическая серия» (Казань, 2013), I Всероссийской научной интернет-конференции с международным участием «Спектрометрические методы анализа» (Казань, 2013), VIII Всероссийской школы-конференции «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2013), 19th International Conference on composite materials (Montreal, Canada, 2013), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы развития науки» (Уфа, 2014), XXIII Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и прибором ночного видения «ОРИОН» (Москва, 2014), XXIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2014),

Международной конференции «Surface Engineering for Research and Industrial Application» (Новосибирск, 2014), XXV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2015), IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015), Международном научном форуме "Бутлеровское наследие-2015" (Казань, 2015).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 33 печатных работы, в том числе 7 статей в журналах, рекомендуемых ВАК, тезисы 26 докладов на конференциях регионального, Всероссийского и Международного уровней.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав с выводами, общих выводов по работе и библиографического списка, включающего 260 наименований цитируемой литературы. Работа изложена на 196 страницах, содержит 59 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы.

В первой главе проведен анализ литературных данных по влиянию условий синтеза на структуру, состав и функциональные свойства тонкопленочных твердых растворов замещения системы CdS – PbS, полученных физическими и химическими методами; приведены области их применения; отмечены недостатки высокотемпературных методов синтеза; показана перспективность метода ионообменного замещения для получения твердых растворов замещения. Конкретизированы поставленные перед исследованием задачи.

Во второй главе представлены характеристики исходных реагентов и материалов, состав реакционной смеси и условия синтеза пленок и порошков CdS, используемых для ионообменной трансформации, описана методика ионообменного синтеза пленок твердых растворов при контакте сульфида кадмия с водным раствором соли свинца и экспериментальные методы, используемые для аттестации полученных материалов.

Синтез базовых пленок CdS проводился из четырех реакционных смесей с различным лигандным фоном. Реакционная ванна содержала хлорид кадмия, лиганд (цитрат-ионы, этилендиамин, водный раствор аммиака, смесь цитрат-ионов и водного раствора аммиака), и тиокарбамид. Осаждение вели в течение 90 мин на ситалловые подложки марки СТ-50-1

или на стеклянные пластины при температуре 353 К в термостате «Ultra-Thermostat U-10» с точностью поддержания температуры ± 0.1 К.

Модификация гидрокимически осажденных пленок и порошков CdS методом ионного обмена заключалась в выдерживании их в водном (или цитратно-аммиачном) растворе ацетата свинца(II). Продолжительность контакта пленок и порошков с раствором варьировали в интервале 1-540 минут при 353-368 К. Процесс проводили в герметичных бюксах объемом 50 мл в термостате «ГЖ-ТБ-01» с точностью поддержания температуры $\pm 0.1^\circ$ К. Для поддержания порошка CdS во взвешенном состоянии раствор перемешивали с помощью погруженной в реакционную смесь мешалки RW-12/06/03-RM-RTM.

Толщину полученных пленок определяли с помощью микроинтерферометра Линника МИИ 4М с точностью измерения ~ 20 %.

Фазовый состав и структуру пленок изучали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 при условиях съемки: $2\theta = 20-80^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$, $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, время экспозиции в точке 20 с и рентгеновского дифрактометра Empyrean фирмы PANalytical Co с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения в медном излучении $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$. Для исследования структуры модифицированных пленок по толщине использовали метод скользящего пучка рентгеновских лучей под углом их падения 25.5; 15; 10; 5; 3 градусов.

Для исследования элементного состава образцов использовали микроскоп JEOL JSM 6390 LA, оснащенный энерго-дисперсионным рентгеновским анализатором JEOL EX-23010 BU при ускоряющем напряжении электронов 10 кВ и погрешностью измерения 10 %, а также рентгенофлуоресцентный анализатор VRA-20L (Carl Zeiss Jena).

Элементный анализ пленок методом РФЭС при послойном травлении проводили на электронном спектрометре ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым и алюминиевым катодами в качестве источников немонахроматического рентгеновского излучения MgK_α (1253.6 эВ) и AlK_α (1486.6 эВ) при сверхвысоком вакууме (10^{-8} Па),

Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния выполнялась на спектрометре RENISHAW RAMASCOPE. Спектры регистрировали на микроанализаторе Микрозонд Mole (аргоновый лазер мощностью до 600 мВт, $\lambda = 514.5$ нм).

Микроструктуру пленок изучали на растровом электронном микроскопе MIRA3LMV с использованием W-катода при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ в отраженных электронах и вторичных электронах. Топографию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с применением сканирующего

зондового микроскопа Ntegra Prima (Россия, NT-MDT), а также сканирующего зондового микроскопа Asylum MFP-3D (Asylum, США) в полуконтактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры. Для количественной оценки параметров полученных слоев использовали компьютерную обработку АСМ изображений в программе Gwyddion.

Наблюдения за изменением микроструктуры порошковых композиций осуществляли с применением сканирующего электронного микроскопа JEOL-JSM 6390 LA с энергодисперсионным анализатором JED-2300 в режиме отраженных (SEI) и вторичных (BES) электронов. При большем разрешении (от 0.1 до 100 нм) использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JED 2100 с энергодисперсионным анализатором JED 2300 с катодом на основе LaB₆ и величиной ускоряющего напряжения 200 кВ. Полная обработка дифракционных картин и изображений с атомным разрешением проводили с помощью программного обеспечения Gatan 3.9.3. Обработка изображений, полученных с помощью быстрого Фурье преобразования, осуществлялась в программе Digital Micrograph.

Для интерпретации данных рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения использовали картотеку базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Размер частиц порошков определяли, используя программу Measure. Измерения плотности порошков CdS выполняли на гелиевом пикнометре AccuRyc II 1340 с точностью измерений 0.03%. Съемку при ТГА и ДТА проводили на ДСК – калориметре Setaram SETSYS Evolution, при скорости нагрева 10 °/мин в потоке аргона (20 мл/мин).

Снятие токовых всплесков в зольях CdS производили измерительной системой на основе Zet-210 и аналогового усилителя Zet-412. Частота опроса составляла 400 кГц. Для построения фазовых портретов и фазовых многогранников использовали программу Matlab 6.1 и программный пакет “Coхter 2”.

Для исследования оптических и полупроводниковых свойств изучаемых пленок использовали спектрофотометр ПЭ-5300ВИ. Спектры пропускания и поглощения записывали в диапазоне длин волн от 325 до 1000 нм.

В третьей главе проведен сравнительный анализ концентрационных областей образования пленок и порошков сульфида кадмия из водных реакционных смесей, содержащих различные лиганды: цитрат-ионы, аммиак, этилендиамин, смесь цитрат-ионов с аммиаком, исследование состава, структуры и морфологии синтезированных образцов.

Анализ ионных равновесий в системе «Cd²⁺ – L – OH⁻ – N₂H₄CS (L – C₆H₅O₇³⁻, NH₃, H₂NCH₂CH₂NH₂, C₆H₅O₇³⁻+NH₃)» позволил определить граничные условия образования

CdS и Cd(OH)₂ и установить наиболее благоприятный для осаждения пленок CdS диапазон pH = 10-13.

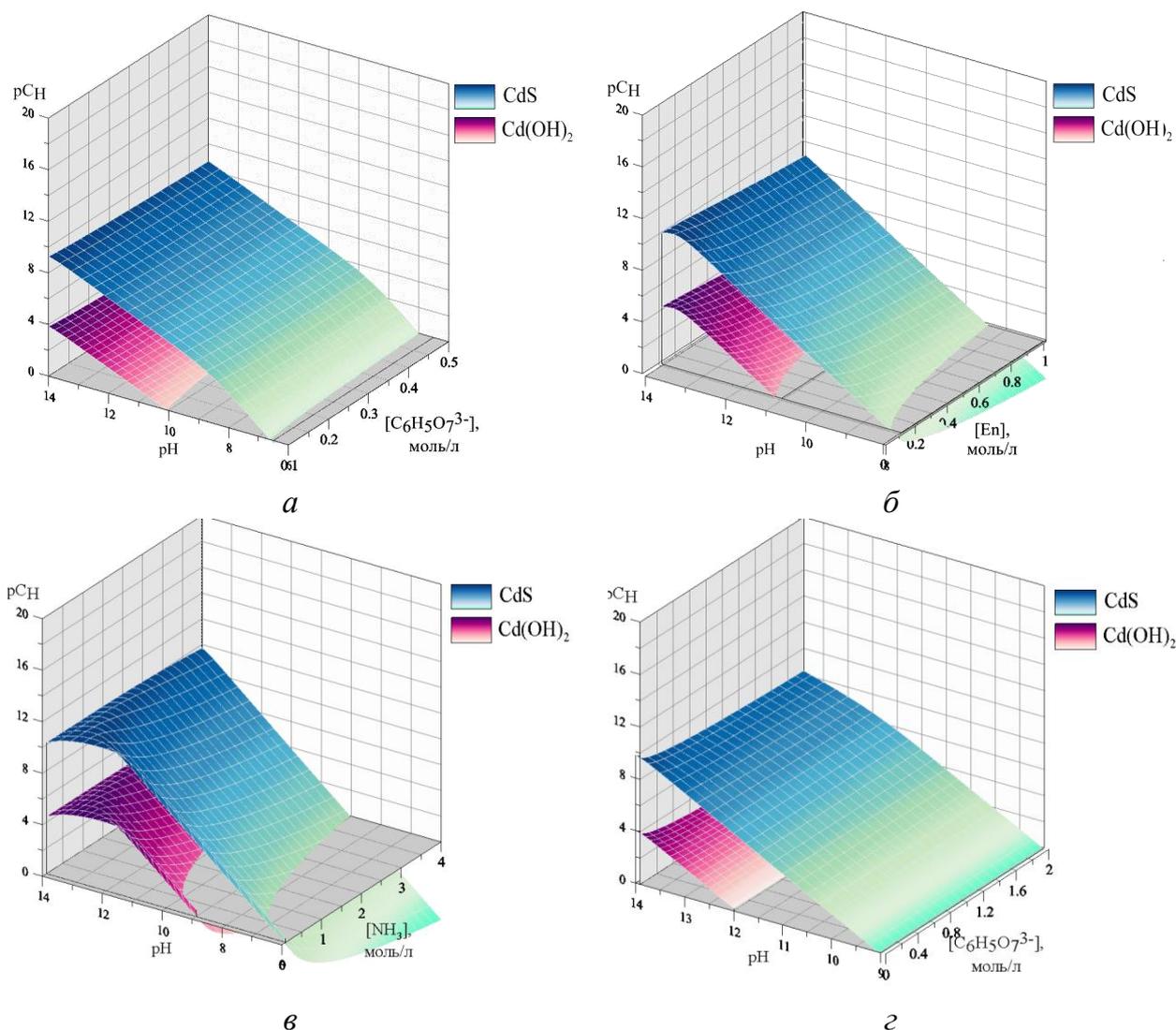


Рис. 1. Граничные условия образования CdS и Cd(OH)₂ в системе «Cd²⁺-L-OH⁻-N₂H₄CS» от pH среды и концентрации лиганда: цитрат-иона (а), этилендиамина (б), аммиака (в) и цитрат-иона + аммиака (г). Расчеты проведены при [CdCl₂] = 0.1 моль/л

Использование различных по силе и природе лигандов позволяет регулировать количество свободных ионов кадмия в водной среде, оказывая влияние на скорость и механизм протекания процесса, обеспечивая получение слоев сульфида кадмия различной морфологии и удельной площади поверхности. Об этом свидетельствуют микроизображения пленок сульфида кадмия, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 2) и трехмерные АСМ - изображения поверхности (рис. 3).

Различия в структуре поверхности пленок определяются механизмом формирования составляющих их глобул. Значения фрактальной размерности D, полученные из анализа АСМ изображений, свидетельствуют о том, что, глобулы, составляющие поверхность пленок CdS из цитратной (D = 2.09) и этилендиаминовой (D = 2.16) реакционных смесей,

формируются по механизму, описываемому моделью кластер - кластерной агрегации при броуновском движении с вероятностью слипания частиц, близкой к нулю. В этом случае кластеры глубже проникают друг в друга, вследствие чего итоговый фрактальный кластер обладает более плотной структурой. Для аммиачной ($D = 2.35$) и цитратно-аммиачной ($D = 2.36$) реакционных смесей более характерна модель кластер - частица при броуновском движении и вероятности слипания частиц, близкой к 1, за счет чего возможно формирование более развитой поверхности фрактальных систем.

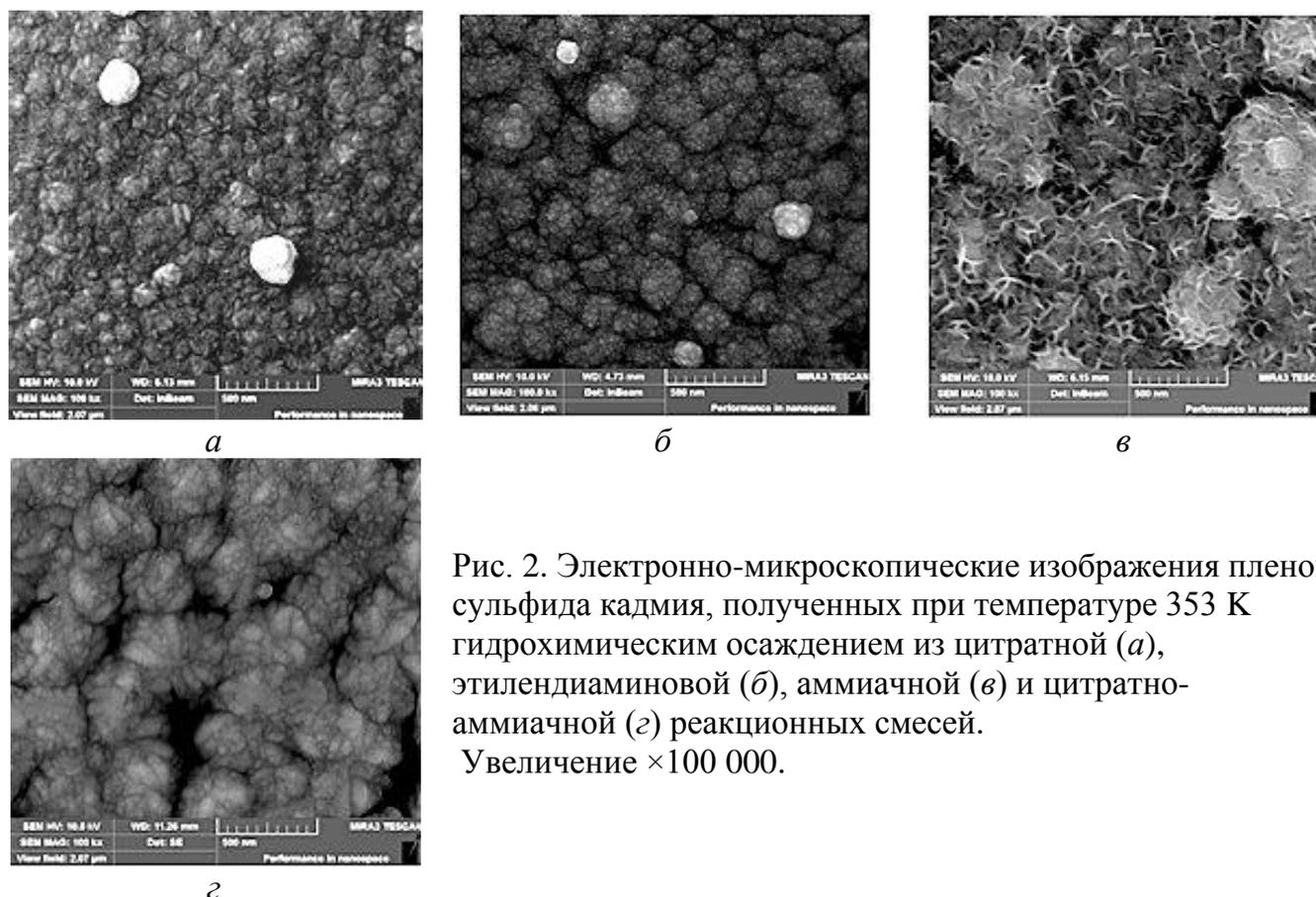


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок сульфида кадмия, полученных при температуре 353 К гидрохимическим осаждением из цитратной (*а*), этилендиаминовой (*б*), аммиачной (*в*) и цитратно-аммиачной (*г*) реакционных смесей. Увеличение $\times 100\ 000$.

Морфология поверхности, в свою очередь, определяет площадь соприкосновения тонкой пленки с раствором. Вычисление эффективной для ионного обмена площади поверхности пленок сульфида кадмия на границе “ CdS_T / Pb^{2+}_{p-p} ”, проведенное с учетом размера частиц, коэффициента их формы, плотности и шероховатости пленки, позволяет предположить, что наиболее перспективными для получения более богатых по свинцу твердых растворов на основе сульфидов кадмия и свинца являются рыхлые пленки сульфида кадмия, осажденные из цитратно-аммиачной реакционной смеси, обладающие максимальной поверхностью обмена ($S_{обм} = 154.4 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$). Следовательно, использование этих пленок в качестве базовой матрицы при ионообменной трансформации в водном растворе ацетата свинца с целью получения твердых растворов в системе $CdS - PbS$ обеспечит возможность их синтеза с наиболее высоким уровнем замещения.

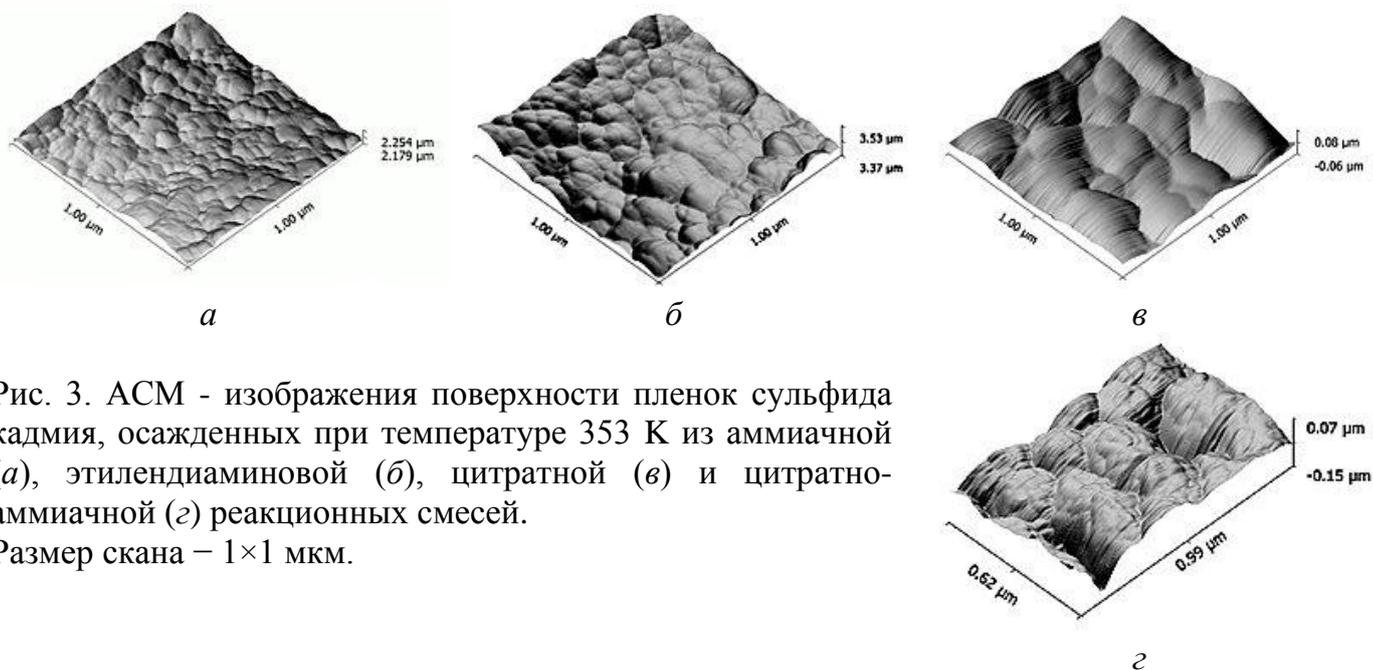
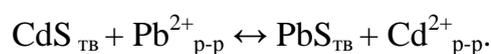


Рис. 3. АСМ - изображения поверхности пленок сульфида кадмия, осажденных при температуре 353 К из аммиачной (а), этилендиаминовой (б), лимонной (в) и лимонно-аммиачной (г) реакционных смесей.

Размер скана – 1×1 мкм.

Поскольку исследуемые материалы могут использоваться в области опто- и наноэлектроники, важным параметром является ширина запрещенной зоны, величина которой зависит от фазового состава пленки CdS. Значения оптической ширины запрещенной зоны, экспериментально найденные из спектров пропускания пленок CdS, полученных из лимонной, этилендиаминовой, аммиачной и лимонно-аммиачной реакционных смесей, соответственно, составили 2.47 эВ, 2.39 эВ, 2.4 эВ и 2.38 эВ. Более высокое значение ширины запрещенной зоны, установленное для слоев, осажденных из лимонной системы, связано с наличием в них примесной фазы цианамид кадмия, что подтверждено результатами КР спектроскопии.

В четвертой главе рассмотрена возможность получения гетерофазных слоев в системе CdS – PbS, а также твердых растворов замещения путем выдерживания пленок CdS в водном растворе $Pb(CH_3COO)_2$, состав которого был выбран, исходя из результатов термодинамического расчета (рис. 4), оценивающего вероятность протекания реакции



Из рис. 4 видно, что существует термодинамическая вероятность образования твердого раствора $Cd_{1-x}Pb_xS$ путем ионнообменного замещения кадмия в решетке CdS на ионы свинца(II) из водного раствора $Pb(CH_3COO)_2$ при pH ниже 8. Небольшие по абсолютной величине расчетные значения изменения энергии Гиббса и значительное влияние на ее величину pH среды не исключают возможности формирования твердых растворов на основе PbS. Величина изменения энергии Гиббса при выдерживании пленки сульфида кадмия в водном растворе, содержащем кроме соли свинца лимонно-ионы (рис. 4 б), показала, что процесс обмена ионами металлов между фазами невозможен. Вероятно,

ионы свинца полностью связаны в прочный цитратный комплекс, и практически не имеют возможности взаимодействовать с поверхностью пленки.

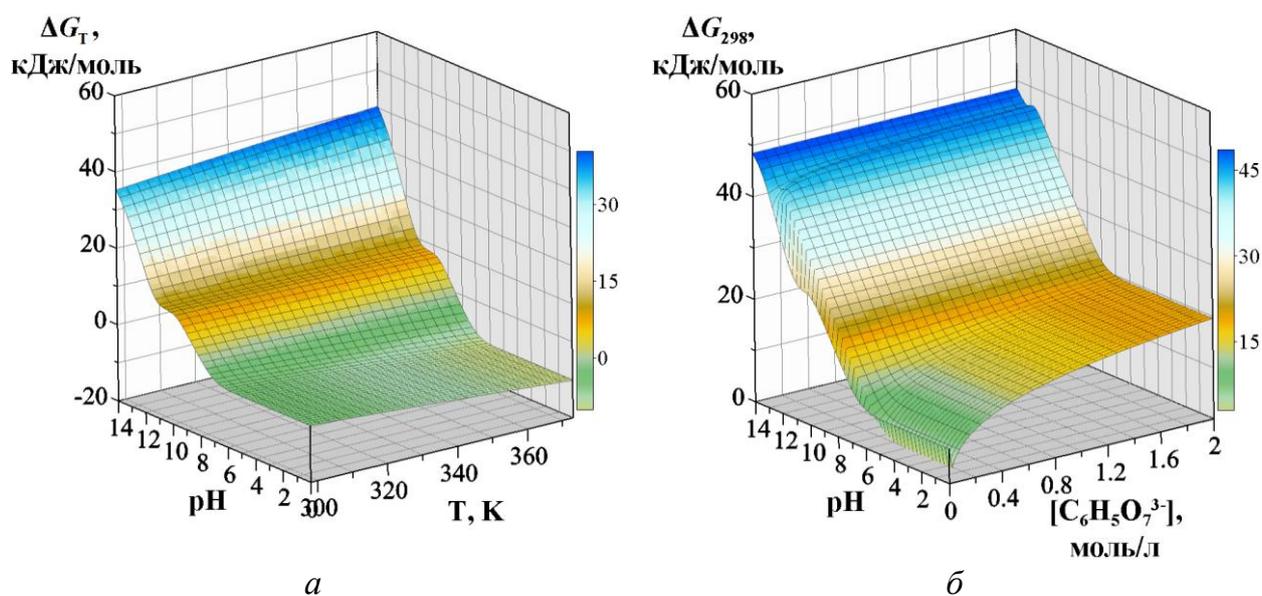


Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса ионообменного процесса на межфазной границе « $CdS_{тв} - Pb^{2+}_{р-р}$ » от pH и температуры без комплексообразующих добавок (а); от pH и концентрации цитрат-ионов (б)

Интенсивность протекания обменного процесса на межфазной границе $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{р-р}$, выражающаяся в изменении элементного состава пленки, зависит от удельной площади поверхности базового материала, продолжительности ее контакта с раствором соли свинца и температуры процесса. В качестве примера на рис. 5 показано влияние продолжительности выдержки пленок CdS в водном растворе ацетата свинца (0.04 М) при 368 К на микроструктуру. Через 60 минут выдержки на микроизображениях пленки CdS наблюдается уменьшение размеров сферических глобул, формирующих слой, с 60–80 нм до 30–50 нм (рис. 5 б), а увеличение продолжительности контакта до 180–420 минут приводит к формированию кристаллитов кубической формы с размерами граней от 30 до 100 нм (рис. 5 в-д).

Результаты элементного анализа пленок CdS после модификации в 0.04 М растворе соли свинца $Pb(CH_3COO)_2$ в зависимости от температуры процесса (а) и продолжительности выдержки (б) слоя представлены на рис. 6.

Увеличение температуры и продолжительности выдержки приводит к росту содержания свинца в пленке и уменьшению концентрации в ней кадмия. Так, увеличение температуры с 353 К до 368 К повышает содержание свинца в пленке в 1.4 раза. Более длительный контакт пленки CdS с водным раствором соли свинца (540 минут по сравнению с 60

минутами) при максимальной температуре процесса (368 К) обеспечивает рост концентрации свинца в пленке в 5.5 раз.

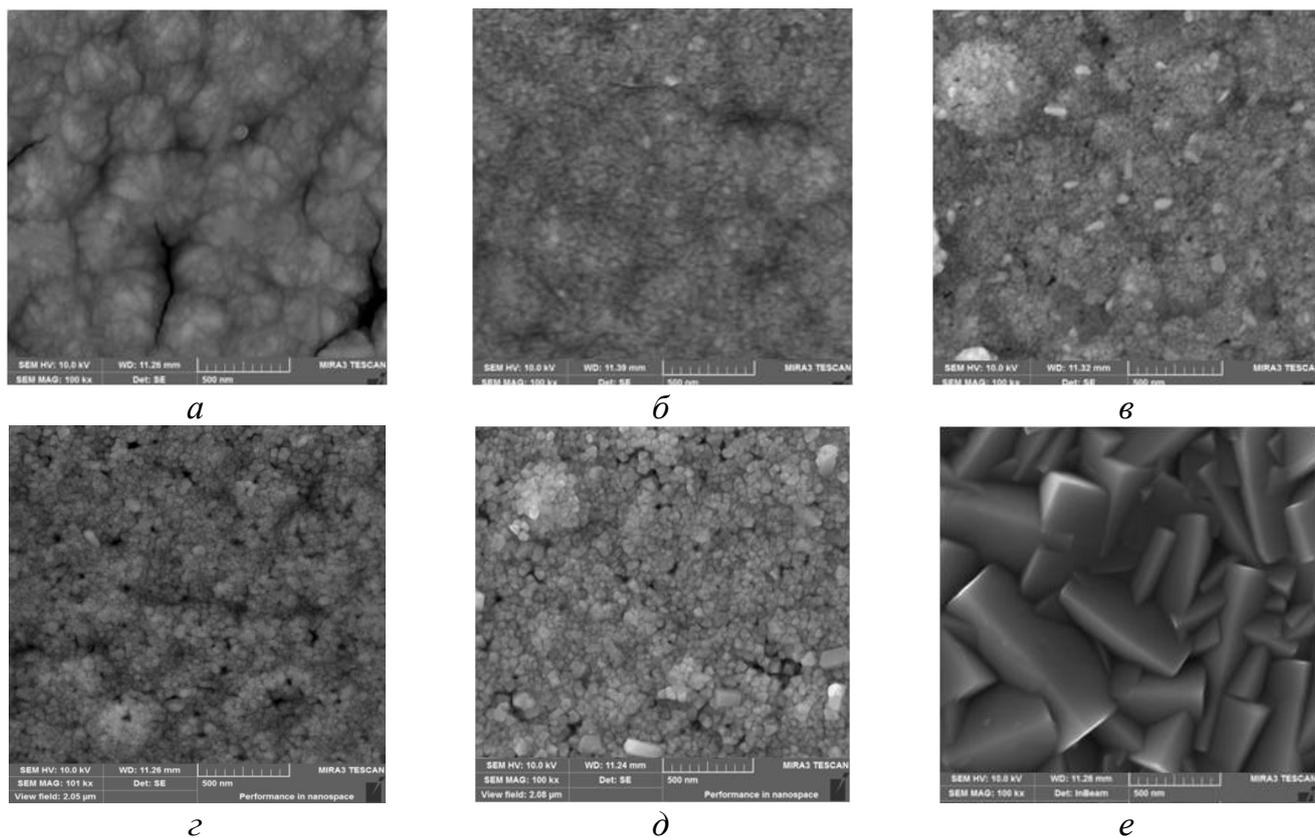


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения пленок CdS, выдержанных в 0.04 М растворе соли $Pb(CH_3COO)_2$ при температуре 368 К в течение, мин: 60 (б), 180 (в), 420 (з), 540 (д), а также бинарных соединений CdS (а) и PbS (е)

Результаты элементного анализа свидетельствуют о вхождении свинца в кристаллическую структуру сульфида кадмия, электронная микроскопия визуально подтверждает образование кубической структуры $B1$.

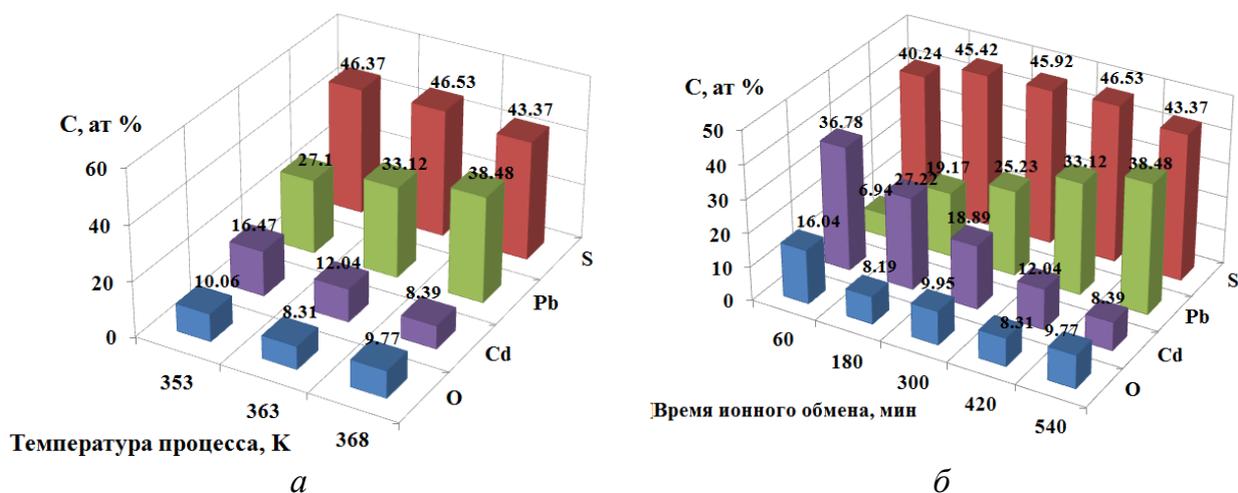


Рис. 6. Результаты элементного анализа пленок CdS после модификации в 0.04 М растворе соли свинца $Pb(CH_3COO)_2$ в течение 540 минут при различных температурах (а) и продолжительности выдержки при 368 К (б)

Образование твердых растворов наглядно демонстрируют рентгенограммы пленок CdS после выдержки в водном растворе ацетата свинца в течение 60, 420 и 540 минут (рис. 7). Для сравнения на рис. представлены рентгенограммы соединений CdS и PbS.

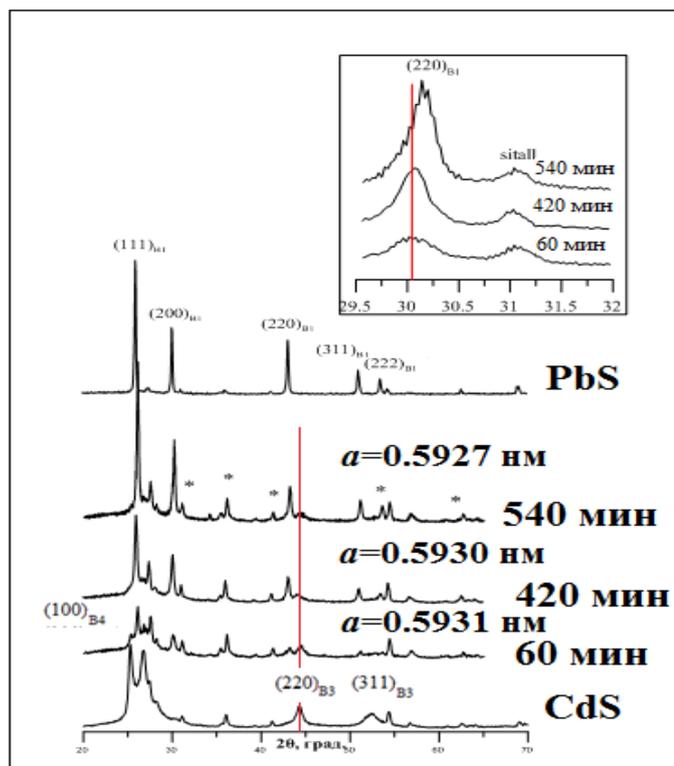


Рис. 7. Рентгенограммы пленок CdS, полученных из цитратно-аммиачной реакционной смеси и выдержанных в водном растворе ацетата свинца при 368 К в течение 60, 420 и 540 минут. Для сравнения приведены рентгенограммы пленок CdS и PbS

С увеличением продолжительности выдержки пленок в водном растворе соли свинца интенсивность рефлексов кубической фазы B1 (PbS) значительно возрастает, в то время как интенсивность рефлексов структуры сфалерита B3 (CdS) постепенно уменьшается.

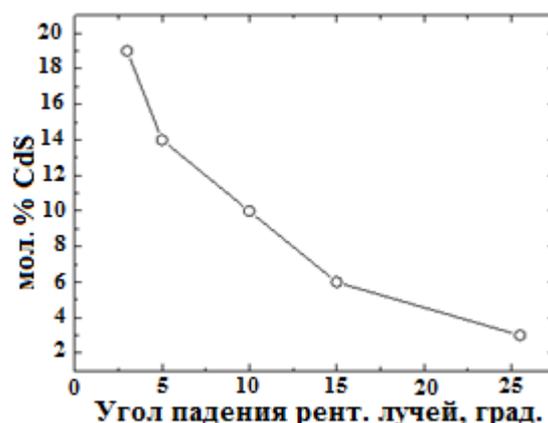
Уточнение параметра решетки показало, что в изучаемой системе произошло формирование твердых растворов на основе галенита. Период кристаллической решетки, характерный для индивидуального PbS (0.5935 ± 0.0007 нм) с увеличением продолжительности выдержки пленок CdS в водном растворе соли свинца монотонно уменьшается до 0.5931 ± 0.0007 ; 0.5930 ± 0.0007 ; 0.5927 ± 0.0005 нм. Это можно интерпретировать как формирование твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ путем замены в кристаллической решетке PbS ионов свинца Pb^{2+} (0.120 нм) на меньшие по размеру ионы кадмия Cd^{2+} (0.097 нм). Оценку состава твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ проводили, используя правило Вегарда. Максимальное содержание сульфида кадмия в составе твердого раствора замещения по всему объему пленки составило около 5 мол. %.

Поскольку ионный обмен относится к диффузионным процессам, представляло интерес исследование распределения элементов тройных соединений Cd(Pb)S по толщине пленки. Для определения их состава и кристаллической структуры использовали метод

рентгеновской дифракции скользящего пучка, когда поверхность исследуемой пленки располагается под малым углом к падающему лучу (25.5; 15; 10; 5; 3 градусов).

Обнаружено, что с уменьшением угла падения рентгеновских лучей исчезают рефлексы от подложки, и наблюдаются лишь дифракционные отражения кубической фазы $B1$, причем рефлексы смещаются в дальние углы, указывая на сильную фазовую неоднородность пленки по глубине. При уменьшении угла расположения поверхности пленки к рентгеновским лучам в указанном диапазоне период кристаллической решетки пленок сульфида кадмия из цитратно-аммиачной реакционной смеси после их выдержки в течение 420 мин в водном растворе соли свинца, нагретом до 368 К, снижается с 0.5924 ± 0.0005 до 0.5902 ± 0.0004 нм. Эти значения существенно меньше периода решетки тонкопленочного кубического сульфида свинца (0.5935 ± 0.0007 нм). Уменьшение периода кристаллической решетки исследуемых пленок интерпретируется нами как образование твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ различного состава со стороны PbS. Согласно выполненной оценке содержание сульфида кадмия в них монотонно уменьшается по глубине слоя от 19.0 мол. % вблизи поверхности до 6.3 мол. % в объеме (рис. 8), то есть твердый раствор, сформированный в поверхностном слое пленки, наиболее обогащен кадмием.

Рис. 8. Зависимость содержания сульфида кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ от угла падения рентгеновских лучей на поверхность пленки. Пленки CdS выдерживали в течение 420 мин в водном растворе соли свинца, нагретом до 368 К



Максимальное замещение свинца на кадмий в кристаллической решетке сульфида свинца обнаружено при выдержке пленки CdS в растворе $Pb(CH_3COO)_2$ в течение 540 минут при температуре 368 К: 31.1 ± 0.3 мол. % на поверхности и 10.8 ± 0.1 мол. % в ее объеме. Учитывая температуру формирования твердых растворов, следует отметить высокий (превышающий в сотни раз) уровень пересыщения полученных твердых растворов по замещающему компоненту по сравнению с равновесной фазовой диаграммой системы CdS – PbS.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с послойным ионным травлением позволил построить концентрационные профили распределения элементов по глу-

бине пленки CdS, выдержанной в течение 420 мин в водном растворе ацетата свинца при температуре 368 К (рис. 9). Показано, что при этих условиях свинец входит в пленку на всю глубину, и в слое толщиной ~40 нм является преобладающим металлом при общей толщине пленки ~200 нм.

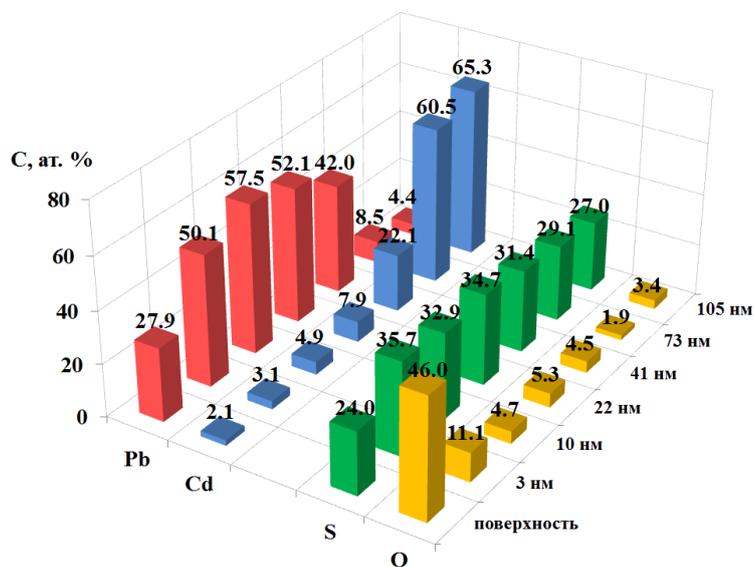


Рис. 9. Концентрационные профили распределения элементов по глубине пленки CdS, выдержанной в водном растворе ацетата свинца в течение 420 мин при 368 К

С использованием концентрационных профилей распределения элементов по глубине пленок рассчитан коэффициент диффузии свинца в поликристаллическую пленку сульфида кадмия по уравнению Фика для случая диффузии из бесконечного источника в полупограниченную пластину, значение которого составило $D = (3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ при 368 К.

Для сравнения был определен коэффициент диффузии путем обработки кинетических кривых накопления свинца из водного раствора пленкой сульфида кадмия. Накопление свинца в тонкопленочных образцах CdS фиксировалось рентгенофлуоресцентным анализом. Для расчета коэффициента диффузии использовалось выражение: $D \approx W \cdot l^2$, где l – длина диффузионного скачка, численно равная удвоенному межплоскостному расстоянию в кристаллической решетке твердой фазы (для CdS – $l \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}$); W – вероятность диффузионного скачка для ионообменного процесса, протекающего на поверхности пленки сульфида кадмия при погружении ее в водный раствор ацетата свинца; ее максимальная величина для пленки CdS, осажденной из цитратно-аммиачной реакционной смеси – 0.020 с^{-1} . Рассчитанное значение коэффициента диффузии свинца в пленке CdS $(0.80 \pm 0.11) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ является менее точным, так как рентгенофлуоресцентный анализ элементного состава пленки проводится по всему объему вещества, а РФЭС использует концентрационные профили распределения элементов по глубине пленок.

В пятой главе приведены результаты исследования фазового состава и кристаллической структуры свежесозаженных и отожженных в атмосфере аргона порошков суль-

фида кадмия, а также порошков CdS, модифицированных путем выдержки в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца. Кроме того, с помощью анализа токовых спектров изучена стабильность первичных структурных образований сульфида кадмия в виде кластерных систем, а также проведена оценка термической устойчивости нанопорошковых композиций.

Электронная микроскопия подтверждает вывод о сильной агломерации не только тонких пленок, но и порошков сульфида кадмия (рис.10).

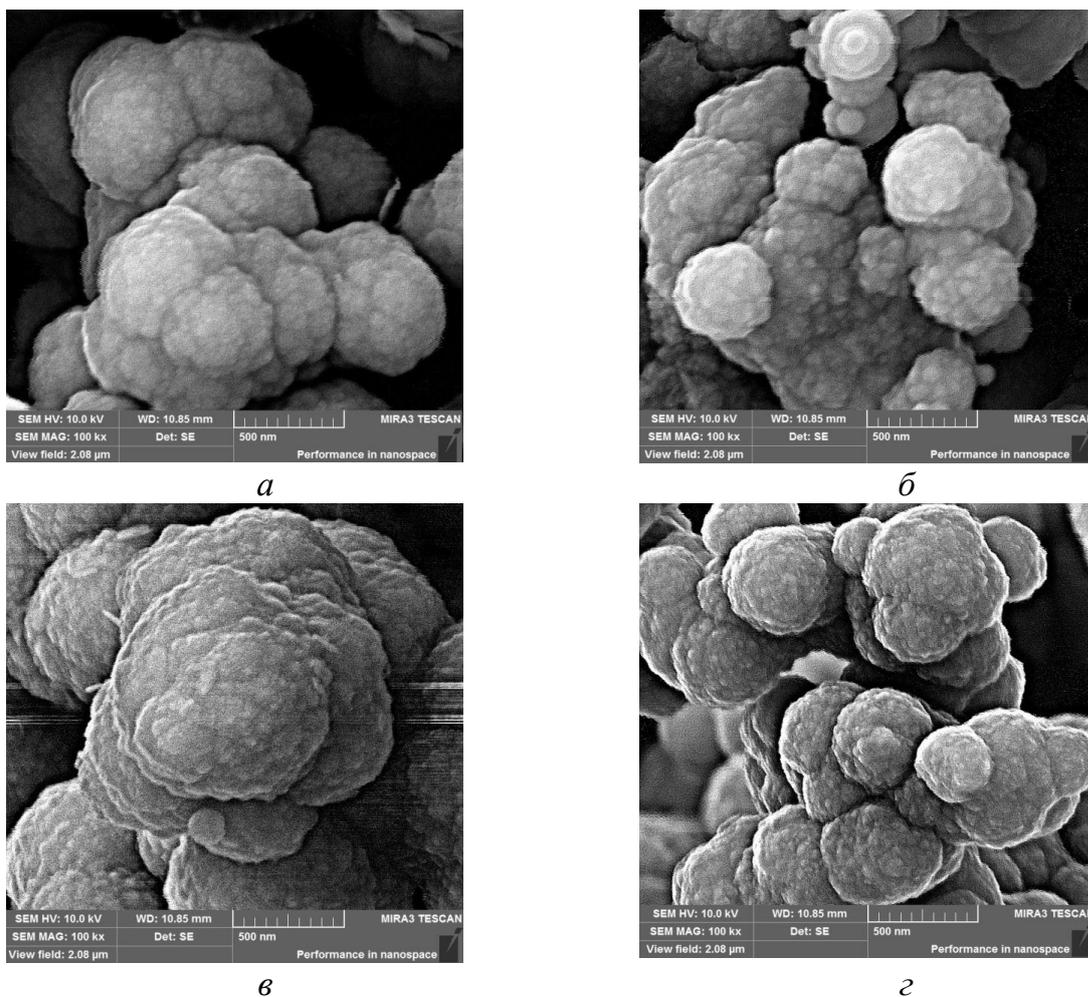


Рис. 10. Электронные микроизображения нанопорошка CdS, полученного из цитратной (*a*), этилендиаминовой (*б*), аммиачной (*в*) и цитратно-аммиачной реакционных смесей (*г*)

Порошки, полученные из реакционных смесей с различным лигандным фоном, незначительно различаются между собой по размерам (от 39 до 46 нм), представляя глобульные скопления, сформированные из более мелких сферических частиц. Минимальный размер наночастиц (39 нм), составляющих глобулы, характерен для порошка CdS, полученного из цитратно-аммиачной реакционной смеси, с удельной площадью поверхности 36.20 ± 0.08 м²/г.

Рентгенографические исследования нанопорошков CdS и кристаллических композиций Cd(Pb)S в свежеприготовленном состоянии и отожженном при нагреве в процессе ДТА демонстрируют наличие в них как стабильной гексагональной (пр. гр. $P63mc$), так и метастабильной кубической (пр. гр. $F\bar{4}3m$) модификации сульфида кадмия. После выдерживания в течение 300 минут нанопорошка CdS в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца период кристаллической решетки гексагональной модификации сульфида кадмия остается практически без изменения ($a = 0.4101 \pm 0.0001$ и $c = 0.6702 \pm 0.0004$ нм). При этом наблюдается увеличение параметра элементарной ячейки кубического сульфида кадмия с 0.5801 ± 0.0003 нм до 0.5823 ± 0.0003 нм. Можно предположить, что произошло вхождение атомов свинца в метастабильную кубическую решетку CdS. Состав модифицированных порошков, определенный по правилу Вегарда, соответствует формуле сильно пересыщенного твердого раствора $Cd_{0.854}Pb_{0.146}S$. Можно сделать вывод, что созданные затруднения в формировании собственной фазы сульфида PbS в системе (в отличие от пленок) связаны, вероятно, с введением в состав модифицирующего раствора цитрата натрия, обеспечивающего связывание свинца в прочный комплекс ($pk = 9.3$).

При нагревании модифицированных нанопорошков CdS до 600 °C рентгенографически выявлено присутствие в них кристаллических фаз сульфата свинца (1.1–3.9 масс. %) и оксида кадмия (0.4–2.4 масс. %).

По данным термографического анализа нанопорошковых композиций Cd(Pb)S в области температур 284–321 °C установлен выраженный эндотермический эффект, положение которого зависит от продолжительности выдержки порошка CdS в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца. Снижение температуры эндоэффекта при продолжительности контакта свыше 5 часов можно объяснить некоторым разрыхлением структуры материала за счет процесса сольватации и под влиянием высокого лигандного фона раствора, используемого для ионообменного процесса. На термограмме порошка CdS этот эффект отсутствует, не наблюдали его и другие авторы. Можно предположить, что причиной возникновения эндоэффекта является переход структуры из неустойчивой кубической в устойчивую гексагональную модификацию, катализируемый присутствием свинца в поверхностных слоях нанопорошка.

Для изучения структурных особенностей нанопорошковых композиций просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения в качестве объектов выступали свежеприготовленные (8–10 нм) и термообработанные (11–13 нм) в процессе ДТА наноразмерные частицы Cd(Pb)S, полученные путем 5-часовой выдержки порошка

CdS в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца (рис. 11).

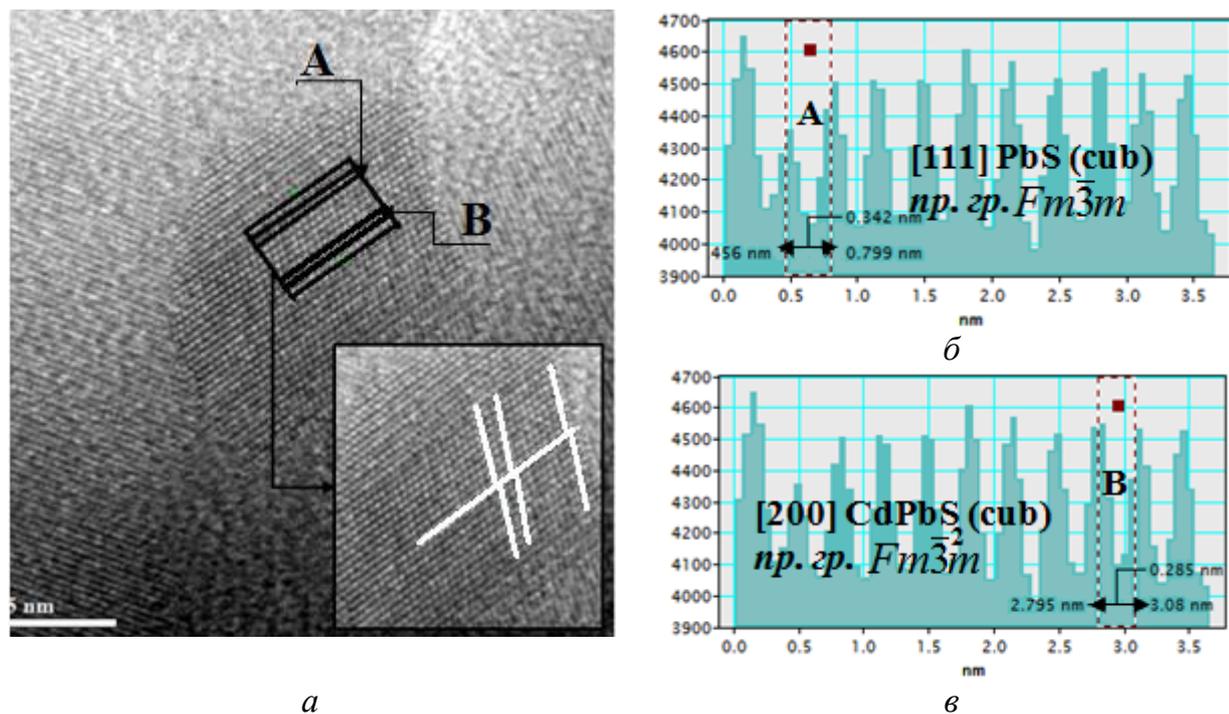


Рис. 11. Электронное микроизображение частицы нанопорошковой композиции Cd(Pb)S в свежеприготовленном состоянии с дефектной структурой (а), а также профилограммы, соответствующие разным участкам выделенной области (б) и (в)

Установлено, что исследуемые композиции Cd(Pb)S представляют собой совокупность наноразмерных частиц различных по фазовому составу, и характеризующихся сильной дефектностью, которая проявляется в смещении атомных слоев в кристаллической решетке сфалерита в процессе ионообменной модификации, что способствует формированию пересыщенных твердых растворов на его основе.

ВЫВОДЫ

1. Сравнительный анализ трехмерных концентрационных плоскостей образования твердой фазы CdS при использовании различного лигандного фона, влияние которого установлено на состав, структуру, морфологию как пленок, так и порошков, позволил выбрать перспективный для ионообменной трансформации сульфид кадмия, синтезированный из цитратно-аммиачной реакционной смеси, обладающий наиболее развитой удельной площадью поверхности: пленки ($154.4 \pm 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$) и порошки ($36.20 \pm 0.08 \text{ м}^2/\text{г}$).

2. Впервые методом ионообменной трансформации химически осажденных пленок сульфида кадмия при контакте с водным раствором ацетата свинца получены переменные по составу пленки пересыщенных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ на основе PbS со

структурой NaCl (*B1*, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с максимальным содержанием замещающего компонента (кадмия) до 31.1 ± 0.3 мол. %.

3. Методом ионообменной трансформации нанопорошков CdS при выдержке в водно-аммиачном растворе цитратного комплекса свинца в течение 1–10 часов при 368 К впервые синтезированы пересыщенные твердые растворы замещения $Cd_{1-x}Pb_xS$ со структурой сфалерита (*B3*, пр. гр. $F\bar{4}3m$), содержащие в кристаллической решетке до 14.6 ± 0.1 мол. % сульфида свинца.

4. Альтернативными методами определена имеющая справочный характер величина эффективного коэффициента диффузии свинца в пленках CdS при их контакте с водным раствором ацетата свинца при 368 К, составившая $(3.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$ см²/с по данным РФЭС и $(0.80 \pm 0.11) \cdot 10^{-15}$ см²/с по результатам обработки кинетических данных накопления свинца пленкой сульфида кадмия. Максимальная вероятность диффузионного скачка ионообменного процесса, протекающего на поверхности химически осажденной пленки сульфида кадмия при погружении ее в водный раствор ацетата свинца, равная 0.020 с⁻¹, соответствует образцу сульфида кадмия, осажденному из цитратно-аммиачной реакционной смеси, подтверждая правильность выбора лигандного фона для синтеза CdS.

5. РФЭС-анализом с послойным ионным травлением пленок Cd(Pb)S установлено, что свинец входит в пленку сульфида кадмия на всю её толщину (~200 нм) с образованием твердых растворов замещения системы CdS – PbS переменного состава. На глубине до ~40 нм формируется твердый раствор на основе сульфида свинца, а на глубине от 70 до 200 нм формируется твердый раствор на основе сульфида кадмия, т.е. глубина 40–70 нм является переходной к новому качественному составу твердого раствора.

6. По данным термографического анализа нанопорошковые композиции Cd(Pb)S остаются стабильными до температур 284–321 °С, в области которых установлен выраженный эндотермический эффект, положение которого зависит от продолжительности контакта нанопорошка CdS с водно-аммиачным раствором цитратного комплекса свинца. Снижение температуры эндоэффекта при продолжительности контакта свыше 5 часов, вероятно, обусловлено высоким лигандным фоном, способствующим разрыхлению структуры сульфида кадмия и облегчению полиморфного превращения. При нагревания модифицированных нанопорошков CdS до 600 °С рентгенографически выявлено присутствие в них кристаллических фаз PbSO₄ (1.1–3.9 масс. %) и CdO (0.4–2.4 масс. %). Сульфат свинца, вероятно, образуется при термическом разложении твердого раствора $Cd_{1-x}Pb_xS$ в атмосфере аргона (концентрация O₂ в аргоне составляет ~5 %), а CdO

– гидроксида кадмия, образование которого прогнозировалось расчетами ионных равновесий в реакционной смеси.

7. С использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции исследованы структурные особенности нанопорошковых композиций Cd(Pb)S в свежеприготовленном и термообработанном состояниях. Установлено, что исследуемые композиции представляют совокупность наноразмерных частиц (8–10 нм в свежеприготовленном и 11–13 нм в термообработанном состояниях), различающиеся по фазовому составу. Дефектность структуры нанопорошковых композиций Cd(Pb)S проявляется в смещении атомных слоев в кристаллической решетке сфалерита в процессе ионообменной модификации, способствуя формированию твердых растворов CdS – PbS со стороны сульфида кадмия.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК

1. Марков В.Ф., Форостяная Н.А., Ермаков А.Н., Маскаева Л.Н. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 12. Синтез тонкослойных твердых растворов в системе CdS-PbS методом ионообменного замещения // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 27. № 16. С. 56 – 61. (6 п.л./ 1.5 п.л.)
2. Чуфаров А.Ю., Форостяная Н.А., Самигулина Р.Ф., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Зайнулин Ю.Г. Фазообразование и структурные характеристики нанопорошковых композиций Cd-Pb-S, полученных модифицированием порошка CdS в цитратно-аммиачном растворе // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1362 – 1369. (8 п.л./ 1.3 п.л.)
3. Форостяная Н.А., Пермяков Н.В., Полепишина А.О., Максимов И.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. АСМ – исследования модифицированных методом ионного обмена пленок сульфида кадмия // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 2. С. 274-283. (10 п.л./ 1.6 п.л.)
4. Котлованова Н.В., Форостяная Н.А., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 20. Ионообменный синтез на межфазной границе «пленка PbS – водный раствор соли кадмия», состав и свойства новой фазы // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 38. № 6. С. 88-94. (7 п.л./ 1.4 п.л.)
5. Маскаева Л.Н., Форостяная Н.А., Марков В.Ф., Воронин В.И. Синтез пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ методом ионообменного замещения // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 618-625. (8 п.л./ 2 п.л.)

6. Форостяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Степановских Е.И. Влияние лигандного фона на морфологию химически осажденных пленок CdS и их трансформацию при контакте с раствором соли свинца // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11. №. 4. С. 453 – 460. (8 п.л./ 2 п.л.)

7. Форостяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Леонтьев Д.В., Шайдаров Л.В. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 26. Влияние комплексообразующего агента на морфологические особенности формирования пленок CdS гидрохимическим осаждением // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. № 1. С. 22 – 30. (9 п.л./ 1.8 п.л.)

Другие публикации:

8. Форостяная Н.А., Смирнова З.И., Ермаков А.Н., Маскаева Л.Н. Ионообменный синтез полупроводниковых соединений CdS - PbS // *Сборник статей Всероссийской научно - практической конференции с элементами научной школы «Наноматериалы, нанотехнологии, nanoиндустрия»: сборник – Казань, 21–22 декабря 2010*. С. 56 - 59.

9. Форостяная Н.А., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н. Ионообменный синтез полупроводниковых соединений в системе CdS - PbS // *Сб. тез. док. V Международной научной конференции «Научный потенциал XXI века»: сборник – Ставрополь, 21 апреля 2011*. С. 61- 63.

9. Форостяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Получение гетерофазного пленочного материала в системе CdS – PbS методом ионообменного замещения // *Сб. тез. док. VII международной научно-практической конференции «Перспективные разработки науки и техники 2011»: сборник – Przemysl, 7 – 15 ноября 2011*. С. 68-72.

10. Форостяная Н.А. Оценка условий образования фазы твердого раствора $Pb_xCd_{1-x}S$ на основе сульфида кадмия // *Сб. тез. док. VII Всероссийской школы – конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения): сборник – Иваново, 12 – 16 ноября 2012*. С. 58 – 59.

11. Forostyanaya N., Maskaeva L., Smirnova Z., Markov V. Influence of heat treatment on properties of CdS – PbS thin film compositions obtained on $CdS_{(solid)}/Pb^{2+}_{(aqua)}$ interphase // *Сб. тез. док. Международной конференции «19th International Conference on composite materials: сборник – Montreal. Canada, 28 июля – 2 августа 2013*. P. 8467 – 8475.