

Thematic course: Hydrochemical synthesis of metal chalcogenide films. Part 26.

Effect of complexing agent on the morphological features of the CdS thin films formation by the chemical bath deposition

© Natalia A. Forostyanaya,¹ Larisa N. Maskaeva,^{1,2} Vyatcheslav F. Markov,^{1,2*} Danila V. Leontiev,³ and Lev V. Shaidarov¹

¹ Physical and Colloid Chemistry Department. Ural Federal University Named After the first President of Russia B.N. Yeltsin. St. Mira, 28. Yekaterinburg, 620002.

Russia. Phone: +7 (343) 375-93-67. E-mail: natal-ku8@yandex.ru

² Ural Institute of State Fire Service Russian Emergencies Ministry. St. Mira, 22. Yekaterinburg, 620062.

Russia. Phone: (343) 378-38-75. E-mail: mln@ural.ru

³ Immunochemistry Department. Ural Federal University Named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. St. Mira, 28. Yekaterinburg, 620002.

Russia. Phone: +7 (343) 375-93-18. E-mail: Donshinigami1@mail.ru

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: chemical bath deposition, complexing agents, degree of supersaturation, thin films, cadmium sulfide, morphology, scanning electron microscopy, atomic force microscopy.

Abstract

Equity concentration of prevailing complex compounds were defined by analyzing of the ionic equilibria in the system « $\text{Cd}^{2+} - \text{L} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ », where ($\text{L} - \text{NH}_3, \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}, (\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})$). It was found that the maximum degree of supersaturation in the reaction mixture is matches to system containing the citrate ions and the minimum when ethylenediamine was used. The regularities of the surface topography of cadmium sulfide thin films synthesized from aqueous solutions with different ligands were identified. Connection between the surface development and set of ligand, which inputs into solution was established by scanning electron and atomic force microscopy.

Введение

Несмотря на то, что сульфид кадмия относится к наиболее широко исследованным тонкопленочным полупроводниковым материалам, он остается востребованным, благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам для фотоприемных и излучательных устройств, работающих в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Для формирования слоев CdS используется достаточно большое число методов. Среди них можно выделить вакуумное испарение [1], пульверизацию с последующим пиролизом [2], ионное распыление, молекулярно-лучевую и газовую эпитаксию [3], химическое осаждение из паровой фазы [4], метод Ленгмюра–Блоджет [5], осаждение из водных растворов [6, 7]. Заметим, что во многих работах отмечаются преимущества гидрохимического осаждения, главными из которых являются простота реализации процесса, возможность нанесения нанокристаллических тонких пленок на подложки различных размеров в низкотемпературном режиме.

Метод химического осаждения слоев CdS основан на взаимодействии растворимых комплексных соединений кадмия в щелочной среде с тиоамидами, в частности, с тиокарбамидом и его производными [7]. Состав компонентов реакционной смеси определяет механизм гетерогенного процесса осаждения сульфидов металлов, который достаточно полно рассмотрен в работе [8]. Однако даже в этой обобщающей работе не уделено должного внимания комплексообразующим агентам, введение которых обусловлено необходимостью замедления процесса осаждения с целью формирования пленочных структур. Традиционно в качестве комплексообразующего агента для ионов кадмия исследователи используют аммиак, хотя существует достаточно большое количество других лигандов. Не вызывает сомнения, что исполь-

зование различных по силе и дентантности комплексообразующих агентов окажет существенное влияние на количество свободных ионов металла в водном растворе, а, следовательно, на скорость, механизм протекания процесса и морфологические особенности формирования тонкопленочного сульфида кадмия.

Поэтому для получения информации о морфологических особенностях и механизме формирования полупроводниковых слоев CdS из водных лиганд-содержащих растворов, являющейся целью настоящей работы использованы атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопии.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в работе являлись тонкие пленки сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из водных растворов. Выбор компонентов для гидрохимического синтеза определялся, исходя из опыта работы кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета по осаждению пленок CdS. Синтез тонкопленочных слоев сульфида кадмия был осуществлен при температуре 353 К в течение 120 мин на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50 [9]. Реакционная смесь содержала в качестве источника ионов металла хлорид кадмия CdCl_2 , роль халькогенизатора (источника ионов S^{2-}) выполнял тиокарбамид $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, щелочную среду, необходимую для гидролитического разложения которого, обеспечивали путем введения аммиака, гидроксида калия либо этилендиамина. Для замедления скорости образования CdS вводили комплексообразующие кадмий добавки. В работе наноструктурированные пленки сульфида кадмия получены в четырех системах, каждой из которых дано название, соответствующее наименованию лигандов, используемых для комплексования кадмия: аммиачная, этилендиаминовая, цитратная, цитратно-аммиачная.

Электронно-микроскопические изображения слоев получали 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 Prima* (Россия, NT-MDT), а также сканирующего зондового микроскопа *Asylum MFP-3D* (Asylum, США). Во всех случаях съемку проводили при сканировании в полуконтактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры.

Оценку фрактальной размерности пленок проводили с помощью метода подсчета кубов, основанном на анализе АСМ-изображений слоев CdS при размере скана 50×50 мкм с использованием программы Gwyddion.

Результаты и их обсуждение

При взаимодействии исходного хлорида кадмия CdCl_2 с лигандами L происходит образование комплексных солей кадмия CdL_x^{2+} . Осаждение твердой фазы CdS тиокарбамидом в щелочной среде велось по реакции:



Для проведения расчетов ионных равновесий в реакционных системах и с целью определения влияния комплексообразующих агентов каждого вида на морфологические особенности пленок CdS использовались следующие известные комплексные формы кадмия и их показатели констант нестойкости: в аммиачной системе с NH_3 ($pK_1 = 2.51$, $pK_2 = 4.47$, $pK_3 = 5.77$, $pK_4 = 6.56$, $pK_5 = 6.26$, $pK_6 = 4.56$ [10]), в этилендиаминовой системе с $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ($pK_1 = 5.41$, $pK_2 = 9.98$, $pK_3 = 10.21$ [10]), в цитратной системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ($pK_{\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}} = 2.51$, $pK_{(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{4-}} = 9.3$ [10]), для цитратно-аммиачной системы комплексы приведенные выше.

В первом приближении в качестве критерия образования сульфида кадмия в разбавленных растворах использовали следующее равенство:

$$\text{ПИ}_{\text{CdS}} = \text{ПР}_{\text{CdS}} \quad (2)$$

где ПИ_{CdS} – ионное произведение, то есть произведение активностей незакомплексованной формы металла Cd^{2+} и халькогенид-иона S^{2-} ;

ПР_{CdS} – произведение растворимости твердой фазы халькогенида металла, являющееся при данной температуре постоянной величиной.

Однако на практике для образования твердой фазы CdS недостаточно выполнения равенства (2), поскольку оно характеризует некий равновесный процесс. Началу образования новой фазы – возникновению центров конденсации сульфидов металлов при гидрохимическом осаждении соответствует определенная критическая степень пересыщения, наличие которой следует из необходимости компенсации избыточной поверхностной энергии образующихся зародышей. Степень пересыщения определяет энергию образования зародышей и как следствие размер их критического радиуса. Чем выше пересыщение, тем меньше энергия Гиббса образования зародышей и тем меньше размеры зародышей, способных к дальнейшему росту. Следовательно, для проведения целенаправленного синтеза следует предварительно оценить значение пересыщения по CdS.

Фактически пересыщением считается величина, характеризующая превышение ионного произведения по сульфиду металла над произведением растворимости. Значение может составлять несколько порядков, поэтому удобнее его представить в логарифмическом виде:

$$\ln \Delta = p \frac{\text{ПИ}_{\text{CdS}}}{\text{ПР}_{\text{CdS}}} \quad (3)$$

Величина созданного в системе пересыщения определяется количеством свободных ионов металла. Долю незакомплексованных активных ионов кадмия, способных вступить в химическую реакцию с сульфид-ионами, можно оценить, используя выражение [11]:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{C_{\text{Cd}}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_1]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L_1]^n}{k_{1,2\dots n}}} \quad (4)$$

где C_{Cd} – суммарная аналитическая концентрация соли кадмия в растворе;

L – концентрация лиганда; $k_1, k_{1,2}, k_{1,2\dots n}$ – константы нестойкости различных комплексных форм металла.

Аналогичным образом, используя подход, предложенный в [11], для всех реакционных систем можно рассчитать вклад в общую концентрацию ионов металла каждого из присутствующих в растворе комплексов, подставляя в числитель вместо $[\text{Cd}^{2+}]$ концентрацию соответствующего комплекса. Кроме того, при расчете ионного состава раствора учитывались все известные гидроксокомплексы кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_n^{n-2}$ ($pK_1 = 4.17, pK_2 = 8.33, pK_3 = 9.02, pK_4 > 8.6$ [10]). Графическое представление зависимостей долевых концентраций комплексных форм кадмия от величины pH для системы « $\text{Cd}^{2+} - L - \text{H}_2\text{O}$ », содержащей исследуемые лиганды при концентрации соли кадмия $C_{\text{Cd}} = 0.1 \text{ M}$, показано на рис. 1.

Из рисунка видно, что в области pH = 10-13 кадмий в водном растворе присутствует в основном в форме $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ (рис. 1а), CdEn^{2+} (рис. 1б), CdNH_3^{2+} (рис. 1в,г). Существование гидроксокомплексов кадмия при использовании в качестве лигандов цитрат-ионов, аммиака и смеси цитрат ионов и аммиака возможно только при pH > 13 в относительно незначительных количествах (0.01-0.20). При использовании этилендиамина как комплексообразующего агента для ионов кадмия доля образующихся гидроксокомплексов увеличивается до 0.35 при изменении pH от 13 до 14. Таким образом, анализ ионных равновесий показывает, что в водных растворах кадмия при используемых в работе pH = 11.6-12.7 преобладающими являются комплексы $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}, \text{CdEn}_2^{2+}, \text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$, влияние которых на морфологию синтезированных тонкопленочных слоев сульфида кадмия предполагалось исследовать в настоящей работе.

С учетом анализа ионных равновесий были рассчитаны значения пересыщений для рассматриваемых в работе реакционных систем, а в качестве значений pH, используемых для синтеза пленок сульфида кадмия выбраны его величины фактически возникающие при реализации используемых концентраций реагентов в реакционных системах (табл. 1).

Видно, что образование пленок во всех системах идет в сильно пересыщенных по сульфиду кадмия растворах. Наибольшие пересыщения имеют место в цитратной системе ($2.19 \cdot 10^9$). Отсюда можно предположить, что процесс образования сульфида кадмия в этой системе будет протекать интенсивнее всего, с образованием большого количества малораз-

мерных частиц, образующих на поверхности подложки плотную по своей структуре пленку. Пересыщение в этилендиаминовой системе на два порядка меньше ($2.19 \cdot 10^7$), чем в цитратной, следовательно, частицы, формирующие пленку CdS, будут в итоге более крупными, а количество их будет несколько меньше, что должно привести к увеличению времени существования островковой структуры пленки. Цитратно-аммиачная и аммиачная системы по значениям пересыщений занимают промежуточное положение среди исследуемых систем, хотя величина его для аммиачной системы несколько выше за счет большего значения щелочности раствора.

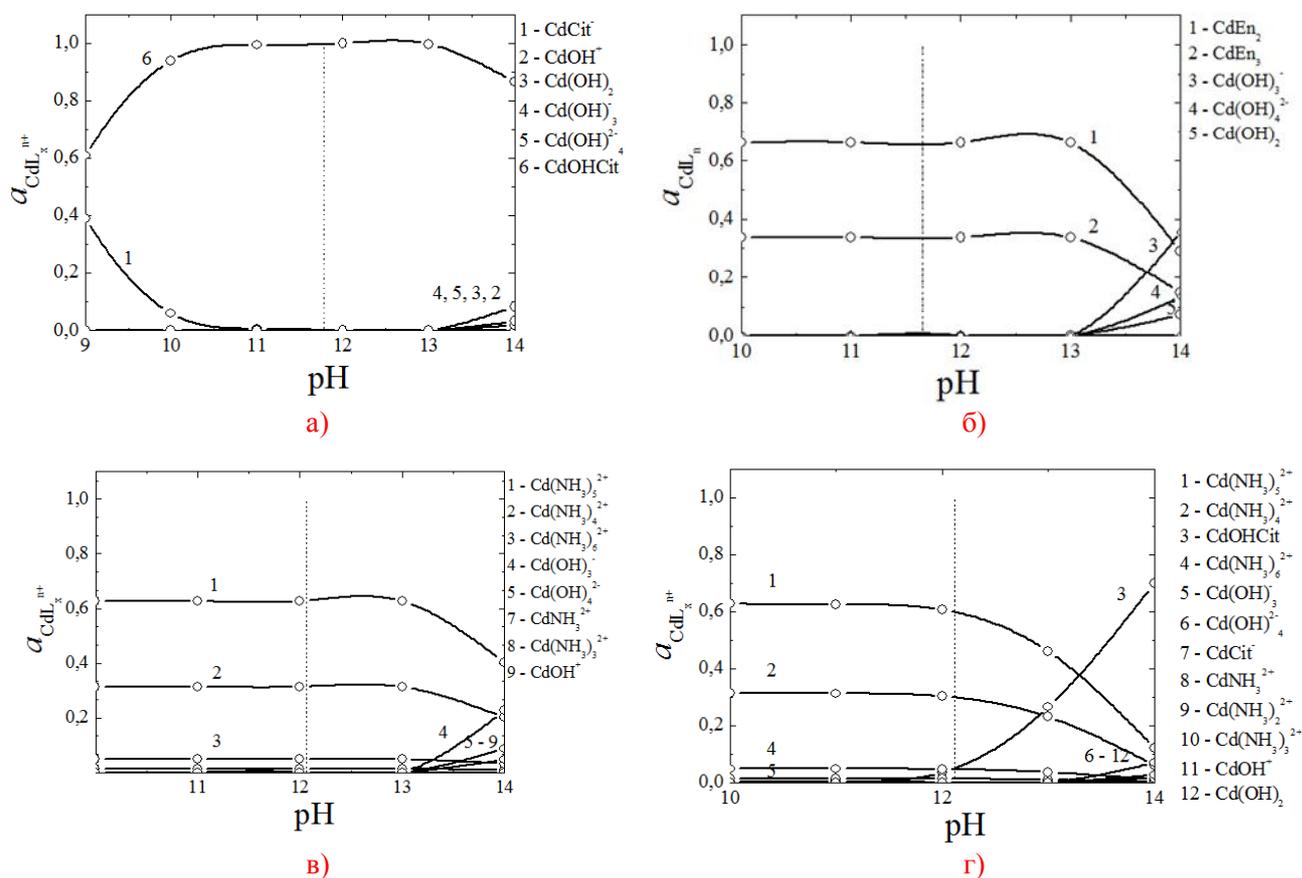


Рис. 1. Ионные равновесия в системах « $\text{Cd}^{2+} - L - \text{H}_2\text{O}$ »: цитратной (а), этилендиаминовой (б), аммиачной (в), цитратно-аммиачной (г) при аналитической концентрации кадмия в растворе $C_{\text{Cd}} = 0.1 \text{ M}$. Пунктиром отмечены значения pH, используемые для гидрохимического осаждения пленок сульфида кадмия.

Табл. 1. Расчетные значения пересыщений в реакционных смесях при используемых для синтеза пленок CdS значениях pH

Реакционная система	pH	Пересыщение, Δ
Цитратная ($\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$)	11.78	$2.19 \cdot 10^9$
Аммиачная (CdNH_5^{2+})	12.06	$3.39 \cdot 10^8$
Цитратно-аммиачная ($\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-} + \text{CdNH}_5^{2+}$)	12.12	$4.47 \cdot 10^8$
Этилендиаминовая (CdEn^{2+})	11.65	$2.19 \cdot 10^7$

В результате гидрохимического синтеза из реакционных смесей, содержащих различные лиганды для комплексования кадмия, были получены пленки CdS толщиной от 100 до 200 нм, равномерно покрывающие поверхность подложек. Для исследования рельефа поверхности образцов пленок использовали метод растровой электронной микроскопии.

Микроизображения, полученные с его помощью, представлены на рис. 2. Несмотря на значительные различия в морфологии поверхности слоев, полученных из разных систем, можно отметить, что основными структурными элементами, составляющими полупроводниковый слой CdS независимо от реакционной системы, являются шарообразные глобулы,

представляющие собой совокупность более мелких частиц преимущественно сферической формы, характерной для сульфида кадмия [12, 13]. Однако, на размер и форму составляющих пленку структурных элементов оказывает определяющее влияние интенсивность процесса осаждения, обусловленная созданными в реакторе условиями.

Для цитратной системы (рис. 2а) характерно формирование пленки сульфида кадмия из однородных по размерам (~140 нм) глобул, которые плотно прилегают друг к другу, образуя относительно ровное покрытие. Это вполне соответствует проведенной предварительной оценке ионных равновесий, так как для цитратной системы характерно самое большое значение пересыщения. Основная часть кадмия в реакционной смеси связана в комплекс $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ ($\text{p}K_{\text{H}} = 9.3$), образующийся в щелочной области рН, доля его в растворе приближается к единице.

Видно, что сильнее всего кадмий связан в комплексы в этилендиаминовой системе, в растворе он находится преимущественно в виде прочных соединений CdEn_2 ($\text{p}K_{\text{H}} = 9.98$) и CdEn_3 ($\text{p}K_{\text{H}} = 10.21$), благодаря чему пленка сульфида кадмия весьма однородна и состоит из глобул примерно одинакового размера ~190 нм (рис. 2б).

Отличительной особенностью пленки CdS, полученной из аммиачной системы, является формирование поверхностного слоя в виде сетчатой структуры (рис. 2в), возникающей за счет образования и упорядоченной ориентации фибриллярных частиц длиной от 50 до 200 нм, соединенных между собой в сфероподобные агрегаты, в результате чего структура приобретает пористость.

Подобная структура наблюдалась в работах [14, 15]. Как утверждают авторы [14], формирование так называемых цветко-подобных (flower-like) структур обусловлено процессами, протекающими на границе “пленка-раствор”, а именно микрорастворением молекул CdS с последующей их диффузией через раствор, конденсацией на наиболее энергетически выгодных участках поверхности и перекристаллизацией на поверхности частично растворенного слоя сульфида кадмия. Авторы упомянутых работ указывают на наличие диффузионной стадии в качестве лимитирующей в процессах растворения – конденсации, что и приводит к образованию сетчатых структур.

Кроме того, в работе [16] отмечается, что на начальных стадиях образуются отдельные “островки”, формирующие сетчатую структуру на глобулах сульфида кадмия, а непрерывного слоя в этой системе не образуется.

В настоящей работе высказывается предположение, что образование подобных структур в аммиачной системе возможно и за счет высокой интенсивности процесса при относительно слабых по силе аммиачных комплексах и более высокой температуре синтеза. Это можно подтвердить, опираясь на результаты работы [15], где показано влияние прочности формирующихся в реакционной смеси комплексов с ионами кадмия на механизм осаждения пленки. Авторами [15] показано, что чем прочнее комплексное соединение, тем более ровной получается поверхность пленки, благодаря вкладу ионного механизма роста. Для процессов, в которых металл закомплексован слабыми по силе лигандами, характерен кластер-кластерный механизм роста и менее упорядоченная структура поверхности.

Стоит отметить, что сетчатая структура в виде вытянутых по форме образований наблюдается и для пленок сульфида кадмия, осажденных из цитратной, а также из цитратно-аммиачной систем, однако в гораздо меньшей степени. Это, вероятно, обусловлено тем, что после образования сетчатой структуры в этих системах успевает сформироваться относительно сплошной слой CdS. Иногда после образования сплошного слоя происходит адсорбция на поверхности более крупных агрегатов сульфида кадмия, подтверждая выраженный агрегативный механизм роста пленок халькогенидов металлов, доказанный нами в работе [17].

Тонкая пленка из цитратно-аммиачной системы имеет рыхлую структуру поверхности (рис. 2г) за счет того, что она сформирована из неоднородных шарообразных агрегатов с размерами от 80-220 нм до 400-700 нм. Причем крупные частицы, наблюдаемые при использовании сканирующей электронной микроскопии для слоя CdS, состоят из множества более мелких кристаллических образований размером около 10 нм, то есть крупные частицы являются их агломератами. Кадмий в цитратно-аммиачной системе связан в ряд комплексов:

$\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ ($pK_{\text{H}} = 6.26$), $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($pK_{\text{H}} = 6.56$) и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ($pK_{\text{H}} = 4.56$). Отсюда пересыщение в этой системе меньше, чем в цитратной. При этом вид графических зависимостей долевых концентраций комплексов от pH раствора, аналогичен зависимостям для аммиачной системы.

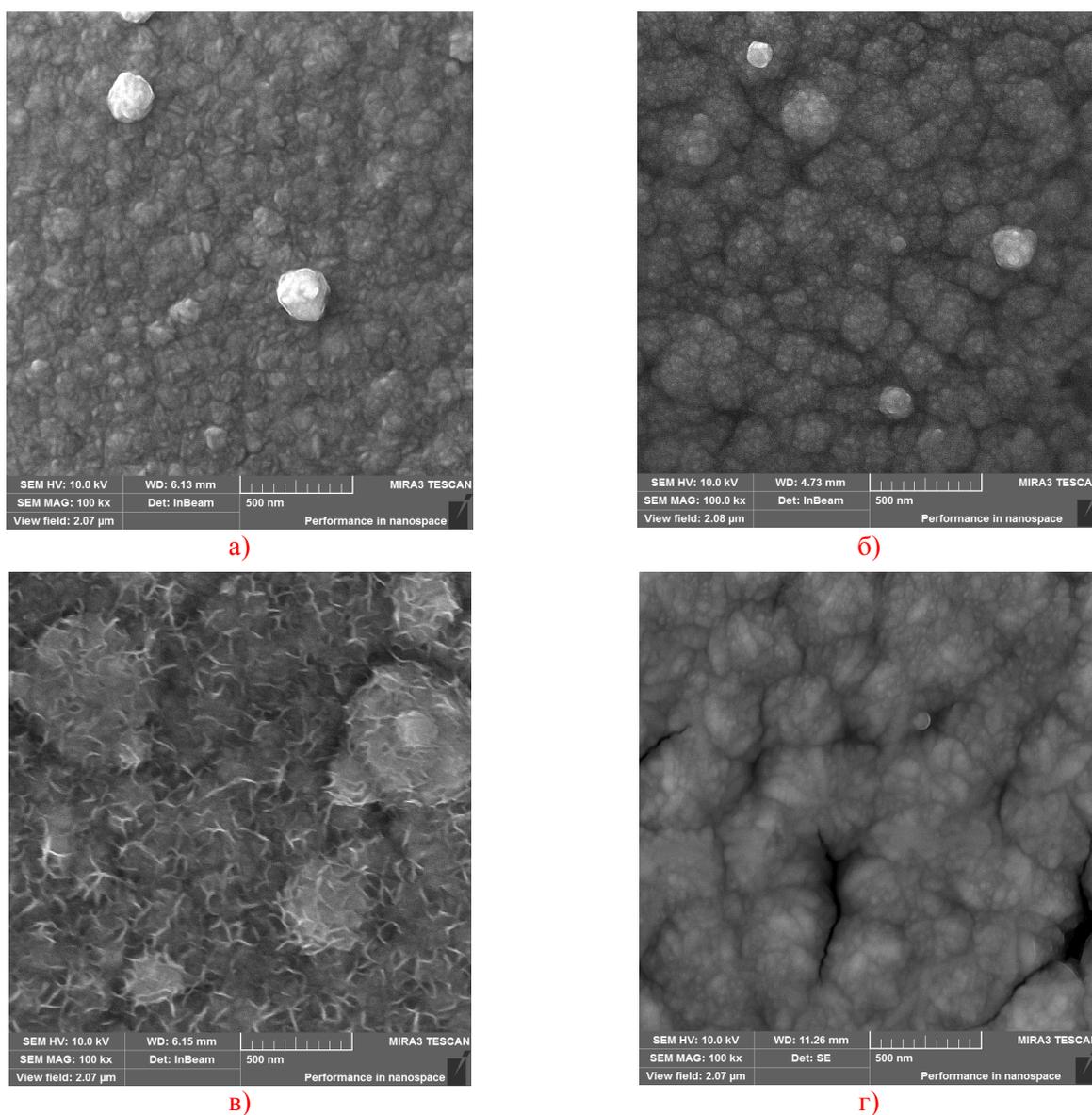


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок сульфида кадмия, полученных при температуре 353 К гидрохимическим осаждением из цитратной (а), этилендиаминовой (б), аммиачной (в) и цитратно-аммиачной (г) систем

Однако при величине $\text{pH} > 12$ в растворе растет доля комплекса CdOHCit^{2-} , а при $\text{pH} > 13.5$, он становится преобладающим, однако с помощью аммиака такое значение щелочности недостижимо. Учитывая разницу в морфологии этих двух образцов, можно предположить, что цитратный комплекс кадмия все же оказывает влияние на долю свободных ионов металла, поскольку предварительная оценка ионных равновесий проведена при стандартных условиях (298 К), отличающихся от реальных условий проведения эксперимента (353 К).

Следует заметить, что результаты электронной микроскопии не во всем соответствуют рассуждениям о влиянии пересыщения на микроструктуру пленки. Так, самой однородной поверхностью, исходя из микроизображения, действительно обладает пленка сульфида кадмия из цитратной системы, однако наряду с ней весьма плотную структуру имеет и CdS из этилендиаминовой системы, в которой пересыщение имело наименьшее значение. Образцы же из аммиачной и цитратно-аммиачной систем характеризуются весьма рыхлой и развитой поверхностью. Следовательно, величина пересыщения определяет лишь начальную стадию гидрохимического синтеза, а именно стадию образования зародышей.

В процессе роста пленки, складывающегося из множества стадий, можно выделить два этапа: первый – образование на поверхности подложки зародышей критического размера, второй – рост пленки, протекающий за счет срастания островковых образований на поверхности подложки, а также взаимодействия с ними хаотически движущихся частиц и продуктов их агрегирования (кластеров, агрегатов, зерен) из объема раствора.

Более детальное исследование рельефа пленок CdS проводилось с применением метода атомно-силовой микроскопии. Трехмерные изображения наиболее типичных фрагментов поверхности сульфида кадмия (1×1 мкм), осажденного при 353 К из реакционных смесей, содержащих в качестве комплексообразующих агентов аммиак, этилендиамин, цитрат-ион и смесь цитрат-ионов с аммиаком, представлены на рис. 3. Статистические величины, определяющие нерегулярность геометрии слоя (табл. 2), были получены путем компьютерной обработки изображений сканов 50×50 мкм.

В качестве величины, характеризующей неоднородность поверхности нанокристаллической пленки сульфида кадмия в пределах скана, использовалось значение арифметической шероховатости S_a , определяющей среднее отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки. Величина шероховатости поверхности S_a слоев сульфида кадмия, осажденных из цитратной, этилендиаминовой, аммиачной и цитратно – аммиачной систем, составила соответственно 1.5, 6.3, 9.1, 11.7 нм (см. табл. 2). Эти значения хорошо коррелируют с микроизображениями, полученными посредством растровой электронной микроскопии.

Многие шероховатые поверхности считаются принадлежащими к классу объектов, проявляющих свойства аффинного самоподобия. В случае гидрохимических систем, составные элементы слоя тонкой пленки, формирующейся на поверхности подложки, представляют собой фрактальные структуры, образующиеся при столкновении хаотически перемещающихся в объеме реакционной смеси за счет броуновского движения коллоидных частиц. Свойства образующегося фрактального кластера определяются созданными в объеме раствора условиями, в зависимости от которых различают несколько моделей роста фрактальных кластеров [18].

В некоторых случаях процесс роста кластера происходит в результате присоединения к нему отдельных частиц, такая модель была предложена Виттенем и Сандером и получила название *DLA (Diffusion Limited Aggregation)* модели [18]. В другом случае при формировании фрактального кластера через модель кластер-кластерной агрегации (*Cluster-Cluster Aggregation*) на первой стадии роста частицы объединяются в малые кластеры, а те, в свою очередь, формируют большие кластеры. Таким образом образуется фрактальный кластер, компактность и физические свойства которого зависят от характера движения частиц и от вероятности слипания частиц и малых кластеров при их соприкосновении. Определить механизм образования фрактально-кластерных структур, формирующих тонкую пленку, можно оценив величину фрактальной размерности поверхности D , характеризующей степень самоподобия поверхности и, по сути, ее развитость. Рассчитанные с помощью компьютерной обработки микроизображений величины фрактальной размерности приведены в табл. 2.

Полученные значения фрактальной размерности для рассматриваемых реакционных систем позволили выделить два различных механизма, по которым происходит образование фрактальных кластеров. Согласно принятой классификации [18] значения фрактальной размерности для сульфида кадмия из цитратной ($D = 2.09$) и этилендиаминовой ($D = 2.16$) систем соответствуют механизму роста по модели кластер – кластерной агрегации при броуновском движении с вероятностью слипания частиц, близкой к нулю, при котором кластеры глубже проникают друг в друга, вследствие чего итоговый фрактальный кластер обладает более плотной структурой. Для аммиачной ($D = 2.35$) и цитратно – аммиачной ($D = 2.36$) систем более характерна модель кластер – частица (DLA) при броуновском движении и вероятности слипания частиц, близкой к единице, за счет чего возможно формирование более поверхностно развитых фрактальных систем.

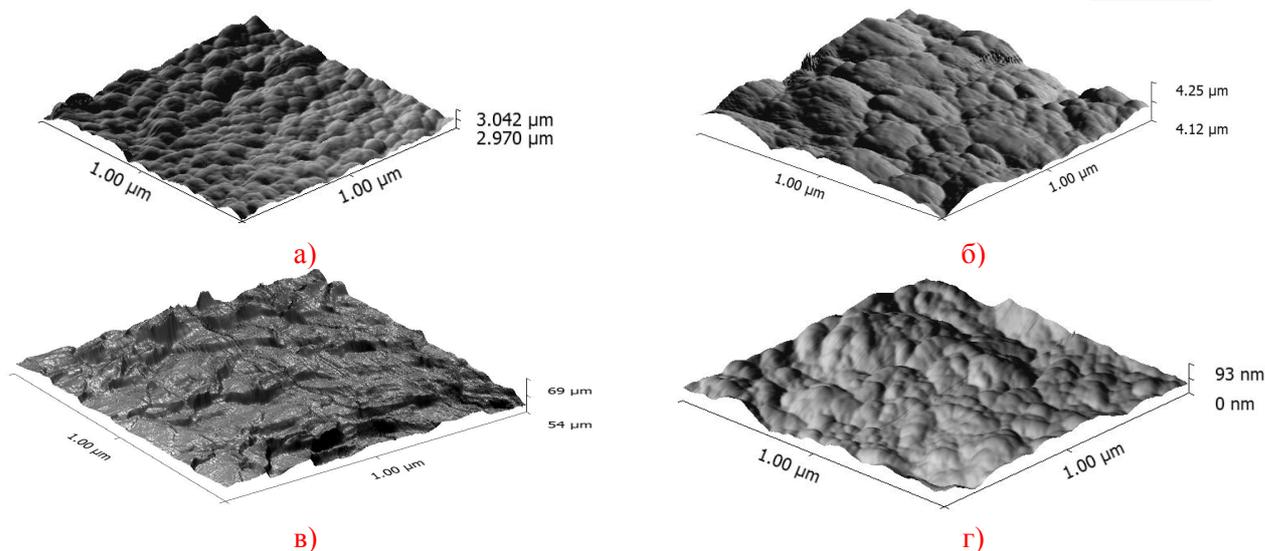


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок сульфида кадмия, осажденных при температуре 353 К из аммиачной (а), этилендиаминовой (б), цитратной (в) и цитратно-аммиачной (г) систем. Размер скана – 1×1 мкм.

Подобное разделение моделей формирования составляющих пленку фрактальных кластеров может быть обусловлено влиянием имеющегося в системах лигандного фона, а именно, соответствующих комплексообразующим кадмий добавкам, их стерических характеристик, в частности, длине молекул. Присутствие в растворе большого количества лигандов, обладающих разветвленной пространственной структурой и высоким химическим сродством к кадмию, затрудняет взаимодействие первичных кластеров с растущей пленкой CdS. В первую очередь это относится к цитрат-ионам, имеющим в составе шесть атомов углерода, и к молекуле этилендиамина. Оба эти соединения за счет адсорбции могут препятствовать столкновениям первичных кластеров между собой в объеме реакционной смеси и с поверхностью пленки, в результате чего образуются тонкие слои CdS с плотной поверхностной структурой. Молекула ам-миака, состоящая из одного центрального атома азота, окруженного тремя атомами водорода, не может оказать столь сильного, блокирующего влияния на агрегирование частиц.

Тонкие пленки сульфида кадмия из цитратно-аммиачной системы, полученные с введением в раствор двух видов комплексообразующих кадмий добавок, очень близки по своим поверхностным характеристикам с образцами слоев из аммиачной системы, несмотря на внешние морфологические отличия (рис. 3). Исходя из сказанного, можно предположить, что основной вклад в формирование микроструктуры пленок из цитратно-аммиачной системы вносят комплексы кадмия с аммиаком.

Из результатов анализа характеристик поверхности пленок можно сделать вывод о том, что наиболее развитой поверхностью обладает слой сульфида кадмия из цитратно-аммиачной системы за счет рыхлой и неупорядоченной структуры с шероховатостью 11.7 нм, а также относительно пористый слой из аммиачной системы, величина шероховатости поверхности которого составила 9.1 нм. Этим же пленкам соответствует самые большие значения фрактальных размерностей, равные 2.35 для аммиачной и 2.36 для цитратно-аммиачной систем.

Выводы

1. Проведен анализ ионных равновесий в реакционных системах « $\text{Cd}^{2+} - L - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ », где $L - \text{NH}_3, \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}, (\text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})$, а также расчеты величин пересыщений по сульфиду кадмия в них. Самые большие пересыщения (до $2.19 \cdot 10^9$) имеют место в цитратной системе, а минимальные в этилендиаминовой реакционной смеси (около $2.19 \cdot 10^7$).

Табл. 2. Шероховатость поверхности (S_a) и фрактальная размерность (D) пленок CdS полученных в различных реакционных системах

Реакционная система	S_a , нм	D
Цитратная	1.5	2.09
Этилендиаминовая	6.3	2.16
Аммиачная	9.1	2.35
Цитратно-аммиачная	11.7	2.36

2. Методом гидрохимического осаждения получены пленки CdS толщиной от 100 до 200 нм. Посредством растровой электронной микроскопии показано, что морфология слоев существенно зависит от природы введенных для кадмия лигандов.
3. С использованием атомно-силовой микроскопии определены шероховатость и фрактальная размерность поверхности пленок CdS, осажденных в различных системах. Величины фрактальных размерностей соответственно составили 2.09, 2.16 для цитратной и этилендиаминовой; 2.35, 2.36 для аммиачной и цитратно-аммиачной систем.
4. Установленные значения фрактальных размерностей полученных пленок CdS соответствуют процессам их роста по механизмам кластер-кластерного взаимодействия (ССА) в первых двух системах и кластер-частица (DLA) в аммиачной и цитратно-аммиачной системах.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ» и при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания № 4.1270.2014/К.

Литература

- [1] Z.R. Khan, M. Zultequar, S. Khan. Effect of thickness on structural and optical properties of thermally evaporated cadmium sulfide polycrystalline thin films. *Chalcogenide letters*. **2010**. Vol.7. No.6. P.431-438.
- [2] Майорова Т.Л., Ключев В.Г. Рекомбинационные процессы в пиролитических пленках сульфида кадмия. *ФТП*. **2009**. Т.43. В.3. С.311-315.
- [3] A. Gichuni, B.E. Boone, C. Shannon. Resonance Raman scattering and scanning tunneling spectroscopy of CdS thin films growth by electrochemical atomic layer epitaxy-thickness dependent phonon and electronic properties. *J. of Electroanalytical chemistry*. **2002**. No.522. P.21-25.
- [4] H. Uda, H. Yonezawa, Y. Ohtsubo, M. Kosaka, H. Sonomura. Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Solar energy materials and solar cells*. **2003**. No.75. P.219-226.
- [5] P. Facci, A. Diaspro, R. Rolandi. SFM and SEM investigation of CdS layers from Langmuir – Blodgett film templates. *Thin Solid Films*. **1998**. No.327-329. P.532-535.
- [6] D. Saikia, P.K. Gogoi. Structural and optical properties of nanostructured CdS thin films deposited at different conditions. *Chalcogenide letters*. **2010**. Vol.7. No.5. P.317-324.
- [7] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. *Екатеринбург: УрО РАН*. **2006**. 218с.
- [8] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов осаждением тио- и селеномочевинной. *Журн. физ. химии*. **2010**. Т. 86. №8. С.1421.
- [9] Маскаева Л.Н., Китаев Г.А., Жидкова Л.Г., Васюнина Л.Е. Исследование восстановления Cr (VI) полиолефинами. *Журн. физ. химии*. **1975**. Т.69. №4. С.1042-1044.
- [10] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. **1989**. 448с.
- [11] Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. М.: Химия. **1973**. 448с.
- [12] A. Carrillo – Castillo, R.C. Ambrosio Lazaro, E.M. Lira Ojeda, C.A. Martinez, M.A. Quevedo – Lopez, F.S. Aguirre – Tostado. Characterization of CdS thin films deposited by chemical bath deposition using novel complexing agents. *Chalcogenide letters*. **2013**. Vol.10. No.10. P.421-425.
- [13] Fangyang Liu, Yanqing Lai, Jun Liu, Bo Wang, Sanshuang Kuang, Zhian Zhang, Jie Li, Yexiang Liu. Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature. *J. of Alloys and Compounds*. **2010**. No.493 P.305-308.
- [14] J.K. Dongre, M. Ramrakhiani. Synthesis of flower-like CdS nanostructured films and their application in photoelectrochemical solar cells. *J. of Alloys and Compounds*. **2009**. No.487. P.653-658.
- [15] H. Zhang, Ma. Xiangyang, D. Yang. Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Letters*. **2003**. No.58. P.5-9.
- [16] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом. *Изв. АН. Серия химическая*. **2014**. №7. С.1523-1532.
- [17] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Особенности формирования пленок сульфидов металлов из водных растворов. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.24. №2. С.42-50.
- [18] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. **1991**. 136с.