

УДК 546.817:546.221.1+544.344.015.22+544.723.2

## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ , ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2023 г. А. Д. Селянина<sup>1, \*</sup>, Д. А. Дёмина<sup>1</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>1, 2</sup>,  
В. И. Воронин<sup>3</sup>, И. О. Селянин<sup>4</sup>, В. Ф. Марков<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>2</sup>Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,  
ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062 Россия

<sup>3</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,  
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>4</sup>Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: n-kutyavina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Методом химического осаждения получены двухфазные тонкопленочные композиты, состоящие из твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  ( $0.007 \leq x \leq 0.068$ ) кубической структуры  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и аморфного сульфида кадмия  $CdS$ . Методом атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности синтезированных пленок, рассчитаны параметры микрорельефа поверхности. Установлена корреляция между составом и функциональными свойствами тонкопленочных слоев  $CdS-PbS$ . Впервые исследована чувствительность двухфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$  к аммиаку  $NH_3$  в воздушной среде. Предел обнаружения составил 10 ppm ( $6.22 \text{ мг/м}^3$ ) при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** твердые растворы  $Cd_xPb_{1-x}S$ , сульфид кадмия, атомно-силовая микроскопия, фазовый состав, фото- и газочувствительность

**DOI:** 10.31857/S0002337X2311012X, **EDN:** TNPQZA

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения системы  $CdS-PbS$  – хорошо известное семейство оптоэлектронных материалов, среди которых своими уникальными электрофизическими и полупроводниковыми свойствами выделяются пересыщенные твердые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Благодаря изменению содержания кадмия тонкопленочные слои  $Cd_xPb_{1-x}S$  по свойствам могут занимать промежуточное положение между  $PbS$ , характеризующимся как  $p$ -, так и  $n$ -типом проводимости и низким удельным сопротивлением  $0.26 \text{ Ом см}$  ( $273 \text{ К}$ ) [1], и  $CdS$ , обладающим  $n$ -типом проводимости и высоким удельным сопротивлением порядка  $10^6 \text{ Ом см}$  [2]. Варьирование ширины запрещенной зоны при разном содержании замещающего компонента (от узкозонного  $PbS$  ( $0.4 \text{ эВ}$ ) до широкозонного  $CdS$  ( $2.42 \text{ эВ}$ ) [1–4]) позволяет синтезировать слои  $Cd_xPb_{1-x}S$  для гетероструктур с оптимальной величиной  $\Delta E_g$ , например, для фотоэлектрохимических ячеек [5, 6] и солнечных элементов [7–10].

Наиболее распространенная область применения пересыщенных твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  – оптоэлектроника видимого и инфракрасного спектрального диапазона [11]. Чувствительность сульфида свинца к ближнему ИК-излучению и высокая фотопроводимость  $CdS$  в видимой области позволяют получать слои  $Cd_xPb_{1-x}S$ , детектирующие излучение с длиной волны от  $0.4$  до  $3.1 \text{ мкм}$  в зависимости от состава, что используется при создании ИК-детекторов [11–14].

Двумерные и одномерные структуры халькогенидов свинца и кадмия также привлекают внимание исследователей в связи с их развитой морфологией и наличием активных адсорбционных центров (АЦ) на поверхности, вследствие чего эти материалы являются перспективными кандидатами для создания чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа. В литературных источниках особое внимание уделяется исследованию чувствительности этих материалов к аммиаку [15–19] и диоксиду азота [10, 20–25], од-

нако в большинстве случаев для обнаружения достаточного отклика требуется подогрев сенсора. Сенсоры на основе наночастиц PbS [15] и CdS [17, 19] могут детектировать аммиак при комнатной температуре, однако процесс изготовления таких элементов сложен и дорог.

Известно, что формирование твердых растворов в системе CdS–PbS при химическом осаждении сопровождается образованием различных дефектов, связанных с искажениями решетки [25], включениями примесных атомов [26, 27] и вакансиями [28]. Такие структуры потенциально могут обладать развитой поверхностью с большим количеством активных АЦ за счет несовершенства кристаллической решетки, поэтому пленки твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  могут иметь достаточную чувствительность к токсичным газам даже при комнатной температуре (298 К), например к диоксиду азота  $NO_2$  в газовой среде [22–24].

Несмотря на большой прогресс в изучении пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , взаимосвязь между структурными и функциональными свойствами пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  установить не удается из-за противоречивости и фрагментарности некоторых результатов.

Целью настоящей работы является комплексное исследование топологии поверхности, состава, кристаллической структуры и функциональных свойств химически осажденных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , результаты которого позволят расширить возможности направленного синтеза слоев с заданными характеристиками в системе CdS–PbS.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки в системе CdS–PbS получены химическим осаждением на подложках из предметного стекла в течение 140 мин при температуре 353 К. Реакционная ванна для синтеза полупроводниковых слоев содержала (моль/л): 0.04 ацетата свинца ( $Pb(CH_3COO)_2$ ), 0.35 цитрата натрия ( $Na_3C_6H_5O_7$ ), 4.0 водного раствора аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) и 0.60 тиомочевины ( $(NH_2)_2CS$ ). Концентрацию хлорида кадмия ( $CdCl_2$ ) в реакционной смеси варьировали в интервале от 0.01 до 0.10 моль/л. Для получения пленки индивидуального сульфида свинца из состава реакционной смеси была исключена соль кадмия.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ и JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250). Погрешность определения элементного состава пленок составляла около 10%.

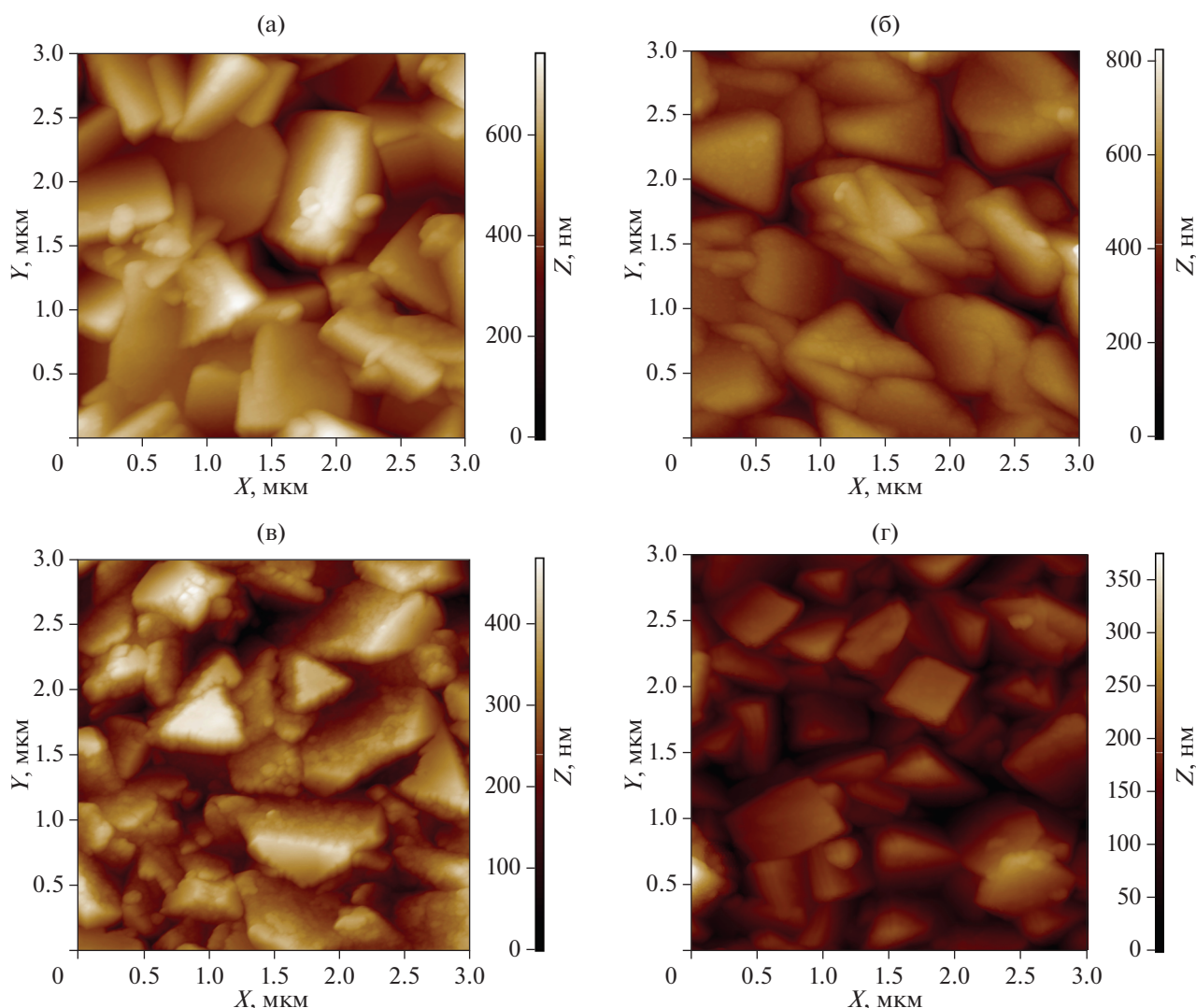
Феноменологические параметры микро рельефа полученных пленок исследовали методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи комплекса NTEGRA Prima II (NT-MDT). Для сканирования поверхности использовали кремниевый кантилевер MS-SET/200 (NT-MDT, Россия) с резонансной частотой 230 кГц и радиусом закругления зонда менее 10 нм. Сканирование поверхности проводили с разрешением не менее  $512 \times 512$  точек при строчной частоте развертки 0.6 Гц. Параметры микро рельефа поверхности определяли по стандарту ISO 4287:1997 с помощью программы Image Analysis P9. Фрактальную размерность рассчитывали вариационным методом.

Для исследования фотоэлектрических и сенсорных свойств материалов на основе слоев в системе CdS–PbS изготовили сенсорные элементы размерами  $17 \times 5$  мм<sup>2</sup> с никелевыми контактными площадками ( $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>), наносимыми при помощи электролитического осаждения. Предварительно чувствительную поверхность сенсорного элемента  $7 \times 5$  мм<sup>2</sup> защищали путем нанесения специальной полимерной пленки. В качестве катода использовали никелевую пластину. Электролит никелирования содержал сульфат никеля, хлорид натрия, глицерин и борную кислоту. На электроды с помощью источника постоянного тока подавали напряжение питания 1.5 В. Толщина наносимого слоя никеля составляла около 0.6 мкм.

Вольтовую чувствительность и темновое сопротивление пленок измеряли на стенде К.54.410 (производство завода “Кварц”, г. Черновцы). Источником излучения являлось АЧТ с температурой 573 К. Эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительную площадку, составляла  $10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup> при частоте модуляции падающего потока излучения 1000 Гц и напряжении смещения  $U_{см} = 50$  В.

Сенсорные свойства полученных “чипов” исследовали в специально сконструированной герметичной измерительной ячейке объемом 150 мл, куда подавали аммиачно-воздушную смесь через патрубки, расположенные по бокам ячейки. Содержание аммиака в газовой смеси варьировали от 10 до 500 ppm (6.22–311.13 мг/см<sup>3</sup>). Сенсорный элемент закрепляли с помощью прижимных контактов на крышке ячейки. Давление в ячейке было атмосферным. При измерении сопротивления влажности воздуха составляла 60%, температура – 20°C.

В качестве регистрируемого параметра, количественно описывающего газочувствительные свойства синтезированных слоев CdS–PbS к аммиаку, было выбрано сопротивление, которое измеряли при постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения источником-измерителем Keithley 2450 с погрешностью  $\pm 0.5\%$ . Сенсорный сигнал ( $S$ ) к  $NH_3$  определяли по отно-



**Рис. 1.** АСМ-изображения пленок в системе CdS–PbS, осажденных в присутствии 0.01 (а), 0.04 (б), 0.08 (в) и 0.10 моль/л хлорида кадмия (г) (область сканирования 3 × 3 мкм<sup>2</sup>).

шению разности сопротивлений пленки на воздухе  $R_{air}$  и в газовой смеси  $R$  к  $R_{air}$ :

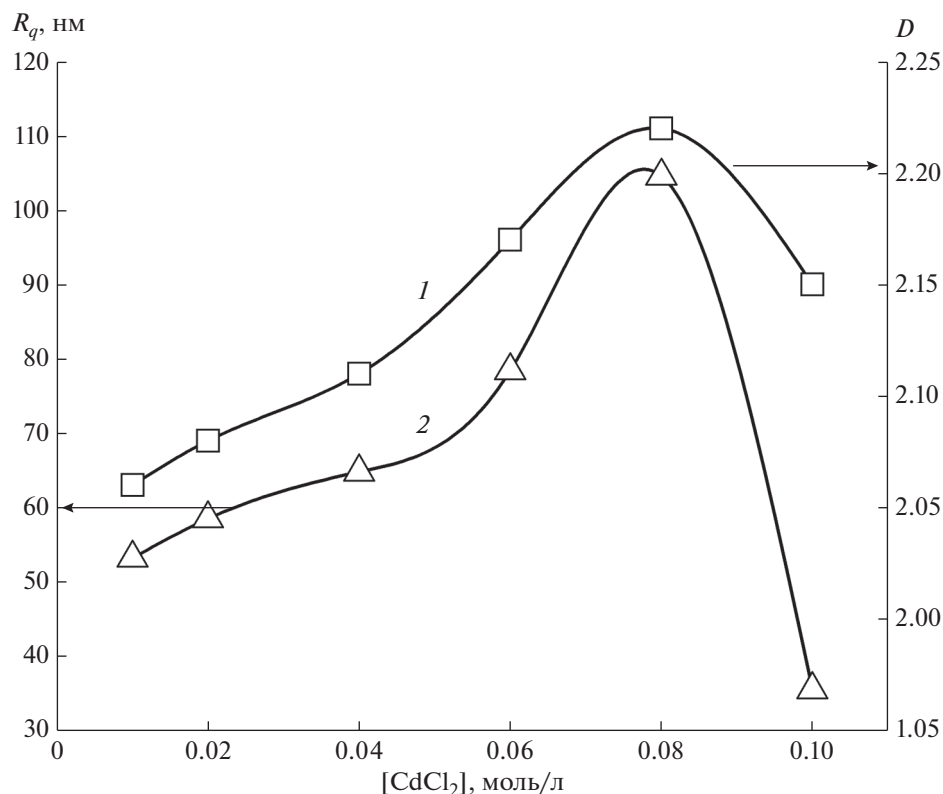
$$S = \frac{(R - R_{air})}{R_{air}} \times 100\%. \quad (1)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-изображения пленок, синтезированных из ванн с различной концентрацией хлорида кадмия от 0.01 до 0.10 моль/л, приведены на рис. 1. Анализ микрорельефа поверхности участков 3 × 3 мкм<sup>2</sup> показал, что поверхность слоев имеет зернистую структуру и в основном состоит из хаотично ориентированных крупных кристаллитов до 1.5 мкм. Также на поверхности пленок можно отметить присутствие некоторого количества агломератов глобульной формы, что будет оказывать влияние

на топологию. Поверхность кристаллитов слоя, синтезированного в присутствии 0.08 моль/л CdCl<sub>2</sub> (рис. 1в), в большей степени покрыта шарообразными частицами размерами 50–100 нм. Согласно приведенной на рис. 2 зависимости, именно этот слой характеризуется наибольшим значением среднеквадратичной шероховатости  $R_q$  поверхности.

О наличии фрактальных свойств у синтезированных пленок свидетельствуют рассчитанные значения фрактальной размерности  $D$ , характеризующие степень самоподобия. Полученные значения  $D$  находятся в диапазоне от 2.06 до 2.22 (рис. 2). Согласно принятой классификации [29], небольшие значения фрактальной размерности, близкие к 2, соответствуют механизму роста по модели кластер-кластерной агрегации (Cluster-cluster aggregation – CCA) при броуновском движении с вероятностью слипания частиц, близкой к нулю. Так-



**Рис. 2.** Зависимости среднеквадратической шероховатости  $R_q$  (1) и фрактальной размерности  $D$  (2) поверхности пленок CdS–PbS от содержания  $\text{CdCl}_2$  в реакционной ванне.

же можно отметить немонотонное изменение величины  $D$ , что связано с увеличением количества маленьких частиц на поверхности кристаллитов и подтверждает рост пленки посредством слипания кластеров. Процесс вторичной адсорбции микрочастиц из раствора на поверхности крупных кристаллитов можно наблюдать на АСМ-изображении пленки, полученной из реакционной смеси при  $[\text{CdCl}_2] = 0.08$  моль/л.

Состав слоев, полученных в присутствии 0.01–0.10 моль/л хлорида кадмия в реакционной ванне, был изучен при помощи локального энергодисперсионного элементного микроанализа (EDX). Содержание основных элементов (Pb, Cd, S) определено не менее чем в 10 точках по всей площади поверхности (табл. 1). Большинство полученных тройных соединений в системе CdS–PbS содержит избыток металла: сумма содержаний Cd + Pb незначительно преобладает над содержанием серы. Слой, синтезированный в присутствии 0.08 моль/л  $\text{CdCl}_2$ , незначительно обогащен серой.

Отметим нелинейное изменение содержания кадмия и свинца в составе слоев трехкомпонентных соединений в системе CdS–PbS с ростом концентрации  $\text{CdCl}_2$ : максимальное содержание Cd 17.7 ат. % при минимальном содержании Pb 32.6 ат. % получено при 0.04 моль/л. Введение большей

концентрации соли кадмия приводит к резкому снижению содержания этого металла до ~4 ат. %. При концентрациях 0.08 и 0.10 моль/л галогенида кадмия в реакционной ванне содержание металлов в пленках изменяется незначительно.

На рентгенограммах всех синтезированных пленок CdS–PbS, осажденных при варьировании концентрации  $\text{CdCl}_2$  от 0.01 до 0.10 моль/л в реакторе, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для гранецентрированной кубической решетки B1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) (рис. 3а). Систематическое смещение рефлексов в область дальних углов  $2\theta$  на рентгенограммах пленок (рис. 3б), синтезированных с использованием  $\text{CdCl}_2$ , является доказательством образования твердых растворов замещения  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ . Таким образом, происходит уменьшение параметра решетки от 0.5934(8) (PbS) до 0.5931(1), 0.5916(3), 0.5906(8), 0.5902(0), 0.5908(0), 0.5915(3) нм из-за частичного замещения ионов свинца (0.120 нм) в кристаллической решетке PbS на меньшие по размеру ионы кадмия (0.097 нм). Только на рентгенограмме пленки, осажденной из реакционной смеси, содержащей 0.10 моль/л хлорида кадмия, обнаружены рефлексии двух кристаллических фаз: B1 ( $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ) и B4 (гексагональный  $\text{Cd}_y\text{S}$ ) (рис. 3а)).

**Таблица 1.** Влияние концентрации  $\text{CdCl}_2$  в реакционной смеси на элементный и фазовый состав пленок в системе  $\text{CdS-PbS}$

[ $\text{CdCl}_2$ ], моль/л	Содержание элементов в пленке, ат. % (EDX)			Формульный состав пленки по EDX-анализу (без разделения на кристаллическую и аморфную фазы)	Формульный состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (оценка по периоду решетки)	Фазовый состав пленки, мол. % (относительно EDX)	
	Cd $\pm 0.8$	Pb $\pm 0.6$	S $\pm 0.5$			$\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	аморфный CdS
0.01	15.3	35.4	49.3	$\text{Cd}_{0.30}\text{Pb}_{0.70}\text{S}_{0.97}$	$\text{Cd}_{0.007}\text{Pb}_{0.933}\text{S}$	~75	~25
0.02	16.1	34.0	49.9	$\text{Cd}_{0.32}\text{Pb}_{0.68}\text{S}_{1.00}$	$\text{Cd}_{0.038}\text{Pb}_{0.962}\text{S}$	71	29
0.04	17.7	32.6	49.7	$\text{Cd}_{0.35}\text{Pb}_{0.65}\text{S}_{0.99}$	$\text{Cd}_{0.058}\text{Pb}_{0.942}\text{S}$	68	32
0.06	3.9	46.2	49.9	$\text{Cd}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.99}$	$\text{Cd}_{0.068}\text{Pb}_{0.932}\text{S}$	99	1
0.08	4.6	45.0	50.4	$\text{Cd}_{0.09}\text{Pb}_{0.91}\text{S}_{1.02}$	$\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S}$	96	4
0.10	3.5	46.8	49.7	$\text{Cd}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{S}_{0.99}$	$\text{Cd}_{0.040}\text{Pb}_{0.960}\text{S}$	97	3

Рассчитанные экспериментальные параметры элементарной ячейки гексагонального  $\text{CdS}$  (*B4*, пр. гр.  $P6_3mc$ ), равные  $a = 0.4082(1)$  и  $c = 0.6659(3)$  нм, установлены для пленки, осажденной при 0.10 моль/л  $\text{CdCl}_2$ , что незначительно меньше значений для монокристалла  $\text{CdS}$ :  $a = 0.4135$  и  $c = 0.6749$  нм (база данных ICDD, карточка № 01-083-5246). Можно предположить, что сжатие кристаллической решетки сульфида кадмия связано с возникновением механических напряжений на границе  $\text{CdS}/\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  за счет различий механических характеристик пленок, в частности, модуля Юнга ( $E_{\text{PbS}} = 70.2$  ГПа и  $E_{\text{CdS}} = 42.0$  ГПа [30]) и температурного коэффициента линейного расширения ( $\alpha_{\text{PbS}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_{\text{CdS}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [30]). Авторами [31] на основе количественной оценки величины упругих напряжений, возникающих на интерфейсе пленка  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ /подложка, показано, что механические напряжения на данной межфазной границе зависят как от состава твердого раствора, так и от количества индивидуальной фазы  $\text{CdS}$ .

Состав твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  был оценен по правилу Вегарда. Для расчета содержания Cd в твердых растворах использованы экспериментальное значение  $a_{\text{PbS}} = 0.5934(8)$  нм и литературное значение  $a_{\text{CdS}} = 0.546$  нм для псевдокубической структуры *B1* [32, 33]. Проведенный расчет позволил установить содержание кадмия  $x$  от 0.007 до 0.068 в составе твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  в зависимости от концентрации соли кадмия в реакционной смеси.

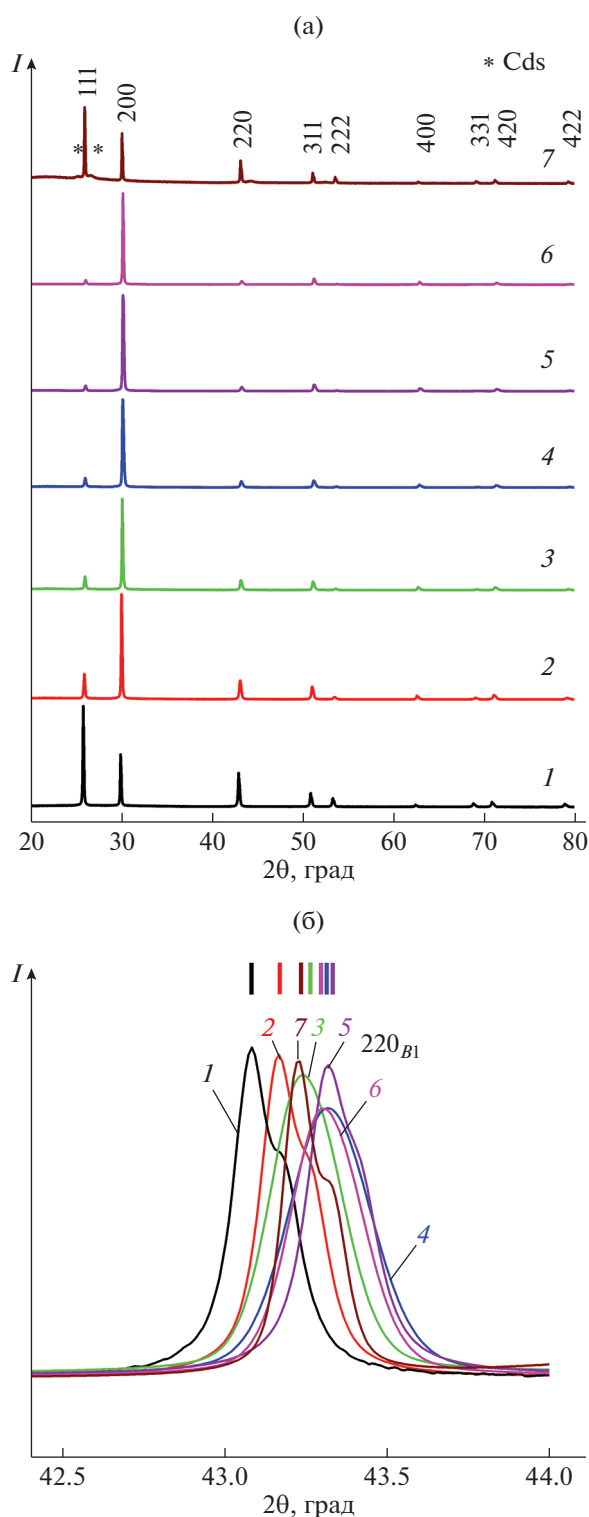
Сравнение составов обсуждаемых пленок, полученных по данным EDX-анализа и рентгеновской дифракции (табл. 1), показало, что практически все полученные пленки двухфазные и содержат от 1 до 32% фазы индивидуального сульфида кадмия  $\text{CdS}$ . На большинстве рентгенограмм (кроме рентгенограммы 7, рис. 3а) рефлексы сульфида

кадмия не наблюдаются. Это позволяет заключить, что  $\text{CdS}$  находится в аморфном состоянии.

Отметим, что максимальное содержание индивидуальной фазы сульфида кадмия 32 мол. % достигается при концентрации 0.04 моль/л  $\text{CdCl}_2$ . Твердый раствор состава  $\text{Cd}_{0.068}\text{Pb}_{0.932}\text{S}$ , полученный в присутствии 0.06 моль/л хлорида кадмия в реакторе, близок к формульному составу, установленному EDX-анализом. Дальнейшее увеличение концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$  до 0.10 моль/л лишь незначительно способствует формированию побочной фазы  $\text{CdS}$  (до 4 мол. %). По-видимому, при соотношении начальных концентраций  $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}] > 1$  скорость выделения ионов кадмия в реакционную среду становится избыточной, что приводит к перераспределению  $\text{CdS}$  в объем и росту массы осадка. Наряду с этим, состав пленок становится более однородным, что может способствовать улучшению электрофизических характеристик полупроводниковых слоев.

Рассмотрим влияние элементного и фазового состава полученных пленок в системе  $\text{CdS-PbS}$  на их вольтовую чувствительность к ИК-излучению  $U_s$  (напряжение сигнала, снимаемое с фоторезистора при облучении) и темновое сопротивление  $R_d$  (сопротивление элемента в отсутствие излучения). Для измерения исследуемых параметров на основе синтезированных пленок были изготовлены элементы с чувствительной площадкой размером  $7 \times 5 \text{ мм}^2$ , в качестве контактов использовали электрохимически осажденный никель.

Зависимости вольтовой чувствительности и темнового сопротивления пленок твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси представлены на рис. 4. Отметим, что синтезированные слои обладают достаточно высокой чувствительностью к ИК-излучению, причем дополнительная операция сенсibilизации или отжиг этих пленок не проводились.



**Рис. 3.** Экспериментальные рентгенограммы пленок PbS (1) и  $\text{Cd}_{0.010}\text{Pb}_{0.990}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.024}\text{Pb}_{0.976}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.042}\text{Pb}_{0.958}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.050}\text{Pb}_{0.950}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.048}\text{Pb}_{0.952}\text{S}$  и  $\text{Cd}_{0.039}\text{Pb}_{0.961}\text{S}$ , осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4), 0.06 (5), 0.08 (6) и 0.10 (7) моль/л  $\text{CdCl}_2$  (а); смещение рефлексов  $220_{B1}$  в область больших углов  $2\theta$  (б).

Согласно зависимости  $U_s = f([\text{CdCl}_2])$  максимальное значение фототока 1820 мкВ получено для двухфазной пленки 68%  $\text{Cd}_{0.058}\text{Pb}_{0.942}\text{S}$  + 32% CdS, синтезированной при концентрации 0.04 моль/л  $\text{CdCl}_2$ . Дальнейшее повышение концентрации соли кадмия ( $>0.04$  моль/л) при фиксированном содержании остальных компонентов в реакционной ванне приводит к формированию пленок, содержащих твердый раствор  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  ( $0.038 \leq x \leq 0.068$ ) и 1–4 мол. % аморфной фазы CdS, обладающих меньшей вольтовой чувствительностью.

Темновое сопротивление  $R_d$  пленок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$  также имеет экстремальную зависимость от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси. Наибольшее значение этой характеристики для исследуемых пленок, осажденных при 0.04 моль/л соли кадмия, согласуется с приведенной оценкой элементного состава по EDX-анализу. Рост содержания кадмия в составе слоев от 15.28 до 17.65 ат. %, полученных при концентрации от 0.01 до 0.04 моль/л соли кадмия, способствует увеличению сопротивления в диапазоне 8.5–110 МОм. Дальнейшее уменьшение содержания кадмия в составе пленок до 3.48 ат. %, полученных при 0.10 моль/л  $\text{CdCl}_2$ , приводит к снижению темнового сопротивления пленок до 2.0 МОм.

Несмотря на то что свежесаженный нелегированный сульфид кадмия не является фоточувствительным [34], наличие 24–32% аморфной фазы CdS играет важную роль в процессах генерации и рекомбинации носителей. Согласно модели, предложенной в работе [35], наличие гетероперехода твердый раствор  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  (*p*-тип)/CdS (*n*-тип) в синтезированных пленках при межфазном контакте может создавать потенциальный барьер между областями объемного заряда. При освещении такой гетерофазной структуры сгенерированные носители заряда будут разделены электрическим полем барьера.

Обзор литературы показал, что материалы на основе сульфидов свинца и кадмия, а также тонкие пленки твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  обладают высоким потенциалом для создания на их основе газовых сенсоров. Ранее нами был установлен сенсорный отклик слоев  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  к диоксиду азота [12, 24], однако оценка чувствительности этих материалов к другим газам, например к аммиаку, еще не проводилась.

Количественной оценкой адсорбционного взаимодействия пленки с газообразным аммиаком служило измерение омического сопротивления сенсорного элемента. Отклик сенсоров  $S$  в присутствии  $\text{NH}_3$  определяли по отношению разности сопротивлений пленки на воздухе  $R_{air}$  и тестируемом газе  $R_g$  к сопротивлению пленки на воздухе  $R_{air}$ . Кинетические зависимости отклика сенсорных элементов на основе твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ,

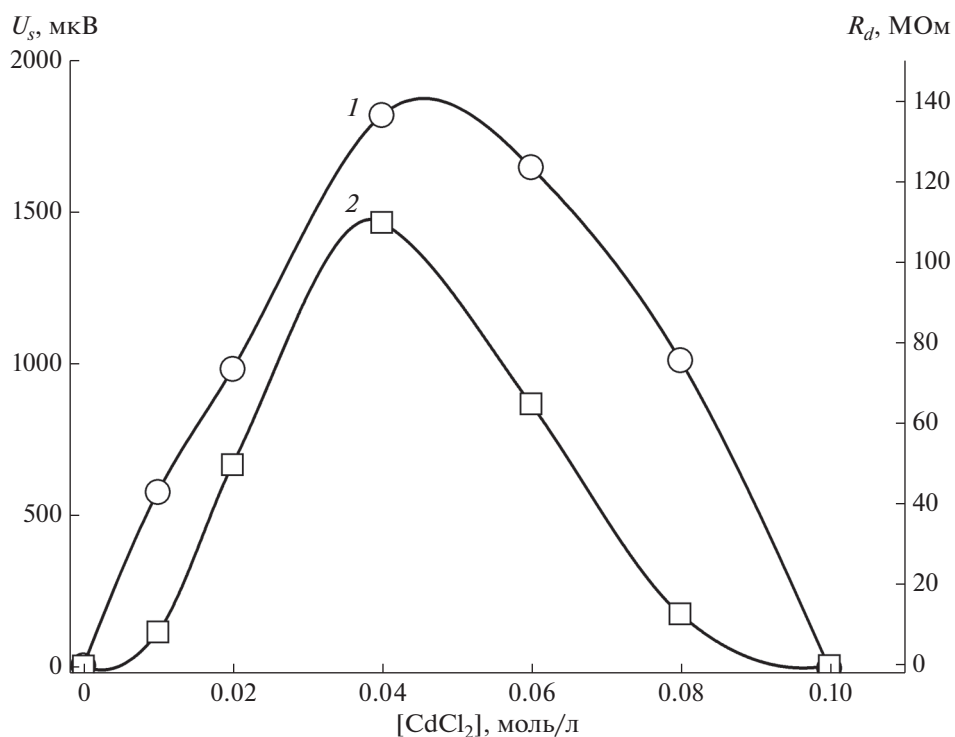


Рис. 4. Зависимости вольтовой чувствительности  $U_s$  (1) и темного сопротивления  $R_d$  (2) пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  от содержания  $CdCl_2$  в реакционной ванне.

синтезированных в присутствии 0.06–0.10 моль/л хлорида кадмия, к 500 ppm (311.13 мг/м<sup>3</sup>) NH<sub>3</sub> приведены на рис. 5а.

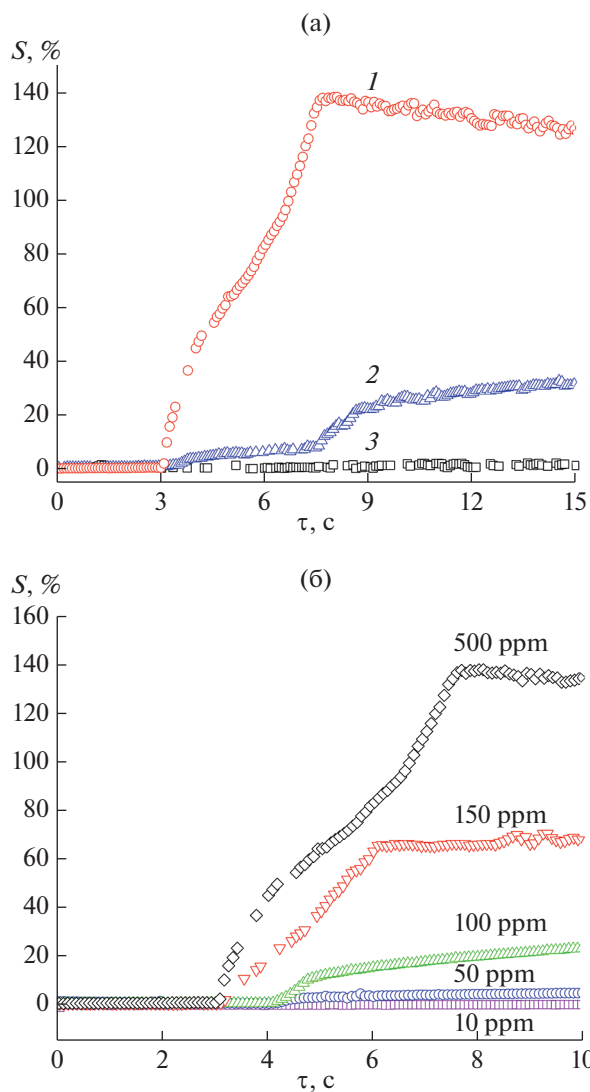
Газ вводили спустя 3 с после начала измерений, поэтому на всех зависимостях  $S = f(\tau)$  до 3 с отклик  $S = 0$ . Рост сопротивления слоев регистрируется с первых мгновений после введения аммиака в измерительную ячейку. Зависимость сенсорной чувствительности всех пленок выходит на насыщение через 5 с после контакта с газом. Наиболее чувствительным оказался сенсорный элемент, изготовленный на основе двухфазной пленки 96%  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  + 4% CdS, полученной из реакционной смеси, содержащей 0.08 моль/л  $CdCl_2$ . Отклик  $S$  составил 140%. Величина отклика двухфазных пленок 99%  $Cd_{0.068}Pb_{0.932}S$  + 1% CdS и 97%  $Cd_{0.040}Pb_{0.960}S$  + 3% CdS, синтезированных из ванн с концентрациями 0.06 и 0.10 моль/л  $CdCl_2$ , составила соответственно 2 и 23% через 9 с от начала измерений.

После извлечения сенсорных элементов из аммиачно-воздушной смеси омическое сопротивление возвращалось к своему исходному значению  $R_{air}$  при комнатной температуре и на воздухе в течение 5–15 мин. Небольшое время релаксации обсуждаемых пленок характеризует синтезированные материалы в качестве перспективных кандидатов для химических сенсоров, способных

анализировать воздушную среду в течение многих циклов использования.

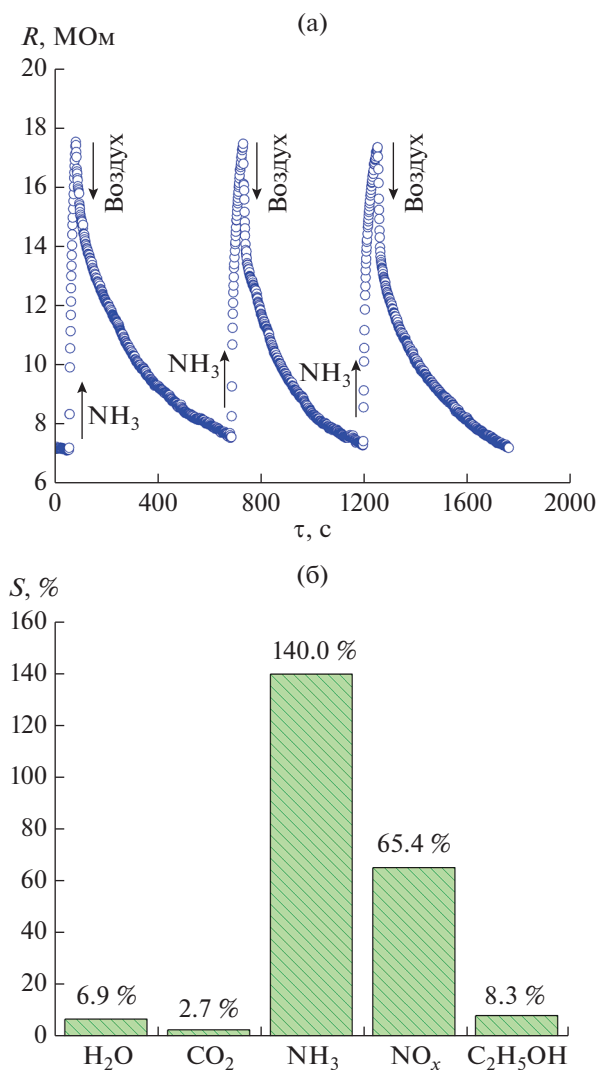
Необходимо отметить, что сенсорные элементы на основе двухфазных пленок, полученных при  $[CdCl_2] = 0.01–0.04$  моль/л, практически не обладали чувствительностью к NH<sub>3</sub>, поэтому зависимости отклика для них не приведены. Согласно элементному анализу, в составе этих слоев находится от 25 до 32 мол. % аморфного сульфида кадмия, который, будучи полупроводником *n*-типа (донор электронов), может компенсировать перенос электронов в приповерхностный слой при взаимодействии поверхностных группировок с аммиаком.

По результатам исследования влияния концентрации аммиака в интервале от 10 до 500 ppm в анализируемом объеме получены кинетические зависимости отклика сенсорных элементов на основе двухфазной пленки 96%  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S$  + 4% CdS от продолжительности их контакта с газовой смесью. Типичный вид кинетических кривых показан на рис. 5б. Минимально обнаруживаемая концентрация аммиака в ячейке объемом 150 мл составила 10 ppm (6.22 мг/м<sup>3</sup>). Отметим, что зависимости  $S = f(\tau)$  с уменьшением содержания NH<sub>3</sub> быстрее достигают насыщения. Максимальные значения отклика составили 140, 72, 32, 5 и 2% спустя 5, 3, 2, 1 и 0.5 с от момента поступления аммиака в исследуемый объем.



**Рис. 5.** Кинетические зависимости отклика сенсорных элементов размером  $5 \times 7$  мм, полученных из реакционных смесей, содержащих 0.08 (1), 0.10 (2), 0.06 моль/л  $\text{CdCl}_2$  (3) (концентрация  $\text{NH}_3$  – 500 ppm ( $311.13 \text{ мг/м}^3$ )) (а); кинетические зависимости отклика сенсорных элементов на основе двухфазной пленки  $96\% \text{ Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\% \text{ CdS}$  при изменении концентрации аммиака от 10 до 500 ppm в анализируемом объеме (б).

Что касается механизма влияния аммиака на сопротивление исследуемых пленок, то можно предположить образование с участием локальных адсорбционных центров поверхностных адсорбционных комплексов с молекулами  $\text{NH}_3$ , влияющих на общую проводимость материала. В случае аммиака обладающий неподеленной электронной парой атом азота в его составе будет вызывать смещение электронной плотности и создавать локальные ловушечные состояния, уменьшая кон-



**Рис. 6.** Изменение отклика (омического сопротивления) пленки  $96\% \text{ Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\% \text{ CdS}$  при проведении циклов измерение–релаксация при  $25^\circ\text{C}$  (стрелками обозначен момент введения  $500 \text{ ppm NH}_3$  в ячейку) (а); селективность пленок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$  на отклик к присутствию в воздухе влаги и  $500 \text{ ppm CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NO}_x$  (б).

центрацию носителей и увеличивая тем самым омическое сопротивление полупроводника.

На рис. 6а для оценки воспроизводимости полученных результатов и возможности многократного использования сенсоров представлено изменение отклика двухфазной пленки  $96\% \text{ Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\% \text{ CdS}$  при проведении циклов измерение–релаксация при  $25^\circ\text{C}$  (стрелками обозначен момент введения  $500 \text{ ppm NH}_3$  в ячейку). Видно, что омическое сопротивление исследуемого сенсорного элемента в течение нескольких циклов измерение–ре-

лаксия практически возвращалось к своему исходному значению.

Важной характеристикой сенсорных элементов является их избирательность, поэтому для исследования этой характеристики была проведена оценка чувствительности тонких пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$  к фиксированной концентрации (500 ppm) различных газов:  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $NO_x$ , а также к влаге (рис. 6б). Для пленки 96%  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S + 4\% CdS$  при комнатной температуре отклик сенсорного элемента на ее основе по отношению к  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5OH$  и воде находился в пределах 2.7–8.3%. В присутствии 500 ppm  $NO_x$  отклик, выражающийся в отличие от предыдущих зависимостей в понижении омического сопротивления сенсорного элемента, достигал 63.4%, что заметно уступало аналогичному значению для аммиака (140%).

Проведенный анализ микрорельефа поверхности слоев в системе  $CdS-PbS$  может отчасти объяснить сенсорную чувствительность к аммиаку двухфазной пленки 96%  $Cd_{0.056}Pb_{0.944}S + 4\% CdS$ , обладающей более развитой поверхностью, что подтверждено значениями шероховатости и фрактальной размерности. Однако сильный разброс величины отклика (2–140%) свидетельствует о необходимости качественного и количественного анализа природы абсорбционных центров на поверхности синтезированных слоев.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фотоэлектрические и газочувствительные свойства двухфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ , содержащих твердый раствор с  $0.007 \leq x \leq 0.068$  кубической структуры типа  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и индивидуальную фазу сульфида кадмия. Выполнена количественная оценка их феноменологических параметров микрорельефа (средняя квадратическая шероховатость  $R_q$ , фрактальная размерность  $D$ ).

Установлена нелинейная эволюция элементного и фазового состава пленок системы  $CdS-PbS$ , а также критическая начальная концентрация ионов кадмия в реакционной смеси, равная 0.04 моль/л, превышение которой приводит к резкому снижению содержания аморфной фазы  $CdS$  от 24 до 1 мол. %.

Определены функциональные свойства двухфазных пленок  $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$  в зависимости от концентрации соли кадмия  $CdCl_2$ . Слои, содержащие большую долю индивидуальной фазы  $CdS$ , обладают высокой фоточувствительностью, и могут быть рекомендованы для детекторов ИК-излучения. Пленки, содержащие меньшее количество сульфида кадмия и обладающие развитой поверх-

ностью, могут быть использованы в качестве сенсорных элементов газовых детекторов для определения токсичных газов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием УНУ “Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ” в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “ПОТОК”, № 122021000031-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai R., Kumar D., Chaudhary S., Pandya D.K. Highly Crystalline  $p$ -PbS Thin Films with Tunable Optical and Hole Transport Parameters by Chemical Bath Deposition // *Acta Mater.* 2017. V. 131. P. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.062>
2. Petrus R.Y., Ilchuk H.A., Kashuba A.I., Semkiv I.V., Zmiiivska E.O. Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. № 3. P. 220–225. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>
3. Rajathia S., Kirubavathi K., Selvaraju K. Preparation of Nanocrystalline Cd-Doped PbS Thin Films and Their Structural and Optical Properties // *J. Taibah Univ. Sci.* 2017. V. 11. № 6. P. 1296–1305 <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.05.001>
4. Kaushik H.K., Kumar S., Chaudhary M.G., Khan S. Optical Properties of CdS:Pb Thin Layer Deposited on Glass Substrate // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2020. V. 58. P. 11–15.
5. Suryavanshi K.E., Dhake R.B., Patil A.M., Sonawane M.R. Growth Mechanism and Transport Properties of Chemically Deposited  $Pb_xCd_{1-x}S$  Thin Film's Photoelectrochemical (PEC) Solar Cell // *Optik.* 2020. V. 218. P. 165008. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165008>
6. Barote M.A., Kamble S.S., Deshmukh L.P., Masumdar E.U. Photo-Electrochemical Performance of  $Cd_{1-x}Pb_xS$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Thin Films // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. № 2. P. 1463–1467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.090>
7. Ounissi A., Ouddai N., Achour S. Optical Characterisation of Chemically Deposited  $Pb_{(1-x)}Cd_xS$  Films and a  $Pb_{1-x}Cd_xS(n)/Si(p)$  Heterojunction // *EPJ Appl. Phys.* 2007. V. 37. № 3. P. 241–245. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>

8. *Touati B., Gassoumi A., Guasch C., Turki N.K.* Cd<sup>2+</sup> Doped PbS Thin Films for Photovoltaic Applications: Novel Low-Cost Perspective // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2017. V. 67. P. 20–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.004>
9. *Hakeem H.S., Abbas N.K.* Preparing and Studying Structural and Optical Properties of Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S Nanoparticles of Solar Cells Applications // *Baghdad Sci. J.* 2021. V. 18. № 3. P. 640–648.  
<https://doi.org/10.21123/bsj.2021.18.3.0640>
10. *Gogoi L., Gogoi J., Chetia R., Chamua M., Konwer S., Saikia P.K.* Role of Concentration on Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S Thin Films: Synthesis, Characterization and Photovoltaic Cells Properties // *Bull. Mater. Sci.* 2022. V. 45. № 4. P. 220–237.  
<https://doi.org/10.1007/s12034-022-02801-6>
11. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Порхачев М.Ю., Мокроусова О.А.* Термическая и радиационная устойчивость ИК-детекторов на основе пленок твердых растворов Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S // *Пожаровзрывобезопасность.* 2015. Т. 24. № 9. С. 67–73.
12. *Маскаева Л.Н., Ваганова И.В., Марков В.Ф., Бездетнова А.Е., Селянина А.Д., Воронин В.И., Селянин И.О.* Влияние структурно-морфологических характеристик на сенсорные свойства пленок Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S // *ФТП.* 2021. Т. 55. № 12. С. 1186–1194.  
<https://doi.org/10.21883/ФТП.2021.12.51704.9726>
13. *Селянина А.Д., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Селянин И.О., Анохина И.А., Марков В.Ф.* Структура и свойства двухфазных слоев Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S/CdS, полученных химическим осаждением из этилендиамин-цитратной системы // *ФТП.* 2022. Т. 56. № 4. С. 408–419.  
<https://doi.org/10.21883/ФТП.2022.04.52196.9783>
14. *Pentia E., Draghici V., Sarau G., Mereu B., Pintilie L., Sava F., Popescu M.* Structural, Electrical, and Photoelectrical Properties of Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. № 11. P. G729–G733.  
<https://doi.org/10.1149/1.1800673>
15. *Fu T.* Research on Gas-Sensing Properties of Lead Sulfide-Based Sensor for Detection of NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> at Room Temperature // *Sens. Actuators, B.* 2009. V. 140. № 1. P. 116–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.075>
16. *Saravanakumar S., Usha K.S., Prasath G.V.* Ammonia Gas Sensing Performance of Co/Ni Co-Doped CdS Thin Films by Chemical Bath Deposition // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2023. V. 34. № 3.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-09396-y>
17. *Fu T.* Sensing Behavior of CdS Nanoparticles to SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> at Room Temperature // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 5. P. 1784–1790.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.037>
18. *Dayana M.A., Rayar V.W.* Camphor Sulfonic Acid Protonated Poly(2,5dimethoxyaniline) – Cadmium Sulfide Blend Thin Film for Ammonia Gas Sensing Application // *Int. J. Innovative Technol. Exploring Eng.* 2019. V. 8. № 10. P. 3237–3242.  
<https://doi.org/10.35940/ijitee.J1176.0881019>
19. *Akbar A., Das M., Sarkar D.* Room Temperature Ammonia Sensing by CdS Nanoparticle Decorated Polyaniline (PANI) Nanorods // *Sens. Actuators, A.* 2020. V. 310. P. 112071.  
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112071>
20. *Kaci S., Keffous A., Hakoum S., Trari M., Mansri O., Menari H.* Preparation of Nanostructured Pbs Thin Films as Sensing Element for NO<sub>2</sub> Gas // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 305. P. 740–746.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.190>
21. *Navale S.T., Bandgar D.K., Chougule M.A., Patil V.B.* Facile Method of Preparation of Pbs Films for NO<sub>2</sub> Detection // *RSC Advances.* V. 5. № 9. P. 6518–6527.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA15644G>
22. *Марков В.Ф., Гращенкова К.В., Маскаева Л.Н., Шапмуринов Ю.Г., Кутявина А.Д.* Фотоадсорбционный эффект в пленках твердых растворов CdPbS // *Бутлеровские сообщ.* 2020. Т. 62. № 6. С. 55–64.
23. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Поликарпова Ю.С., Миронов М.П., Родин В.Н., Соловьев Л.С., Берг Б.В., Потапов В.Н.* Полупроводниковый чувствительный элемент для селективного детектора оксидов азота и способ его получения: Пат. №2305830 РФ. Выдан 10.09.2007.
24. *Bezdetnova A.E., Markov V.F., Maskaeva L.N., Shashmurin Yu.G., Frants A.S., Vinogradova T.V.* Determination of Nitrogen Dioxide by Thin-Film Chemical Sensors Based on Cd<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 12. P. 1256–1262.  
<https://doi.org/10.1134/S1061934819120025>
25. *Maskaeva L.N., Vaganova I.V., Markov V.F., Voronin V.I., Belov V.S., Lipina O.A., Mostovshchikova E.V., Miroshnikova I.N.* A Nonlinear Evolution of the Structure, Morphology, and Optical Properties of PbS–CdS Films with Cadmium Nitrate in the Reaction Mixture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 10600–10614.  
<https://doi.org/10.1039/d1cp00775k>
26. *Сарыева Р.Х., Кожевникова Н.С., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Липина О.А., Еняшин А.Н., Бамбуров В.Г.* Наноструктурированные пленки Pb(S,O): синтез, механизм осаждения и оптические свойства // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 12. С. 1776–1782.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453720120262>
27. *Onyia A.I.* Optical Properties of Chemical bath Deposited CdS/PbS Heterojunction Thin Films: Effects of Annealing Treatments // *J. Non-Oxide Glasses.* 2018. V. 10. № 2. P. 49–56.
28. *Hariech S., Bougdira J., Belmahi M., Medjahdi G., Aida M.S., Zertal A.* Effect of Deposition Time on Chemical Bath Deposited CdS Thin Films Properties // *Bull. Mater. Sci.* 2022. V. 45. № 78.  
<https://doi.org/10.1007/s12034-022-02661-0>
29. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
30. *Weber M.J.* Handbook Laser Science and Technology. London: CRC Press LLC, 2003. 499 p.

31. Маскаева Л.Н., Поздин А.В., Марков В.Ф., Воронин В.И. Влияние природы подложки на состав пленок CdPbS и механические напряжения на интерфейсе “пленка–подложка” // ФТП. 2020. Т. 54. № 12. С. 1309–1319.  
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.12.50230.9506>
32. Corll J.A. Recovery of the High-Pressure Phase of Cadmium Sulfide // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 10. P. 3032–3033.  
<https://doi.org/10.1063/1.1713151>
33. Susa K., Kobayashi T., Taniguchi S. High-Pressure Synthesis of Rock-Salt Type CdS Using Metal Sulfide Additives // J. Solid State Chem. 1980. V. 33. P. 197–202.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90120-6)
34. Rakovics V. Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline CdS and CdPbS Layers and Investigation of Their Photoconductivity // MRS Proceedings. 2005. V. 900E. № 3–30. P. 1–5.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-0900-O03-30>
35. Неустроев Л.Н., Осипов В.В. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. Модель, проводимость и эффект Холла // ФТП. 1986. Т. 20. № 1. P. 59–65.