

ISSN 1606-867X (Print) ISSN 2687-0711 (Online)

Конденсированные среды и межфазные границы

https://journals.vsu.ru/kcmf/

Оригинальные статьи

Научная статья УДК 541.49:547.496.3:546.817+539.232:546.221.1 https://doi.org10.17308/kcmf.2024.26/12070

Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» и их свойства

Е. А. Ганнова, М. В. Гречкина, В. Н. Семенов, А. Н. Лукин, С. А. Ивков, Т. В. Самофалова∞

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Представлены результаты исследования пленок сульфида свинца, полученных методом пиролиза аэрозоля растворов координационных соединений ацетата свинца и тиомочевины при температурах 300 и 400 °C. Определены концентрационные области существования гидроксокомплексов свинца (II). Определены области доминирования комплексов [Pb(N₂H₄CS)₄]²⁺, являющихся прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца.

Методами рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии изучена кристаллическая структура, фазовый состав и морфология поверхности синтезированных пленок. Установлено, что в данных условиях осаждения кристаллизуются пленки PbS кубической структуры, текстурированные в кристаллографическом направлении (200). При повышении концентрации тиомочевины в исходном растворе происходит увеличение значений средней и среднеквадратичной шероховатости, а также перепада высот рельефа поверхности синтезированных образцов.

Более плотной упаковкой зерен и совершенной микроструктурой поверхности характеризуются пленки PbS, полученные при температуре 400 °C. Методом оптической спектрофотометрии определена ширина запрещенной зоны синтезированного PbS, составляющая 0.41 – 0.45 эВ для прямых разрешенных переходов.

Ключевые слова: пленки PbS, метод пиролиза аэрозолей, атомно-силовая микроскопия, тиомочевинные координационные соединения, рентгенофазовый анализ, спектры пропускания

Благодарности: Исследования кристаллической структуры и морфологии поверхности образцов методами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии были проведены на оборудовании Центра коллективного пользования ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет». URL: https://ckp.vsu.ru

Для цитирования: Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Ивков С. А., Самофалова Т. В. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» и их свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 238–246. https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070

For citation: Gannova E. A., Grechkina M. V., Semenov V. N., Lukin A. N., Ivkov S. A., Samofalova T. V. Deposition of lead sulfide films from «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» aqueous solutions and their properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(2): 238–246. https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12070



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

[🖂] Самофалова Татьяна Владимировна, e-mail: TSamofalova@bk.ru

[©] Ганнова Е. А., Гречкина М. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Ивков С. А., Самофалова Т. В., 2024

E. А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₂COO)₂ – N₂H₄CS»...

1. Введение

Пленки сульфида свинца, являющегося узкозонным полупроводником, широко применяются в качестве материалов для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей, фотоприемников и фоторезисторов, температурно-чувствительных датчиков, ИК-детекторов в инфракрасной области спектра [1-5]. Актуальной задачей является синтез пленок PbS с заданной кристаллической структурой и варьируемыми свойствами. Основными методами получения слоев сульфида свинца являются химические методы синтеза, такие как химическое осаждение и пиролиз аэрозоля из растворов серосодержащих прекурсоров [6-10]. Варьирование кристаллической структуры, оптических и электрофизических свойств сульфидных пленок обеспечивает экономичный и технически доступный метод пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Сущность метода состоит в термической деструкции комплексных соединений с образованием твердой фазы сульфида металла [11, 12]. Целью данной работы являлось изучение процесса осаждения тонких пленок сульфида свинца пиролизом аэрозоля водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS», а также исследование морфологии поверхности, фазового состава и оптических свойств синтезируемых слоев.

2. Экспериментальная часть

Для получения координационных соединений и осаждения пленок PbS использовали Pb(CH₃COO)₂·3H₂O марки «х. ч.» и N₂H₄CS (TM) марки «ос. ч.». Концентрация соли металла в распыляемом растворе составляла 0.1 моль/л, а концентрация тиомочевины варьировалась от 0.4 до 1 моль/л. Пленки PbS получали методом пиролиза аэрозоля водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» на нагретой подложке при температурах 300 и 400 °C. В качестве подложек применяли кварцевые пластины, которые предварительно промывали в азотной кислоте и хромовой смеси, затем многократно в дистиллированной воде. Напыление каждого образца проводили в течение 1 мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 с Си*K*α-излучением при ускоряющем напряжении на рентгеновской трубке 29 кВ и анодном токе 26 мА. Фазовый состав пленок был идентифицирован при сравнении полученных из дифрактограмм экспериментальных значений межплоскостных расстояний *d*_{hkl} со справочными данными [13].

Исследование морфологии поверхности образцов проводили на атомно-силовом микроскопе SOLVER P47 по следующим параметрам: среднее арифметическое отклонение профиля поверхности R_a , среднеквадратичная шероховатость R_q , перепад высот рельефа Δ , высота наибольшего количества зерен h. В данном исследовании применялись композитные поликремниевые кантилеверы HA_FM серии Etalon с радиусом закругления 10 нм и золотым отражающим покрытием производства TipsNano.

Спектры пропускания пленок PbS были измерены с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 относительно кварцевой подложки в диапазоне волновых чисел 7000–2500 см⁻¹. Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g применяли формулу Тауца для прямых разрешенных переходов [14, 15]:

$$(\alpha d)_n = \frac{A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu}, \qquad (1)$$

1

где *h*ν – энергия фотона, *d* – толщина образца, α – коэффициент поглощения. Учитывая неравномерность исследуемых пленок по толщине в пределах анализируемых размеров, спектры пропускания были нормированы [16]:

$$(\alpha d)_n = \frac{(\alpha d)_{h\nu} - (\alpha d)_{\min}}{(\alpha d)_{\max} - (\alpha d)_{\min}}.$$
 (2)

Определение ширины запрещенной зоны проводили путем экстраполяции к нулю линейных участков зависимостей ($(\alpha d)_n hv)^2 = f(hv)$. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Origin Pro 8.5.

3. Результаты и обсуждение

При осаждении пленок сульфидов металлов методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений процессы, приводящие к формированию сульфида на нагретой подложке, начинаются уже в исходном растворе с образования ковалентной связи между катионом свинца и атомом серы N_2H_4CS [10, 17]. Поэтому для выяснения механизма процесса осаждения слоев PbS были рассмотрены ионные равновесия в растворе «Pb(CH₃COO)₂ – N_2H_4CS » с учетом констант устойчивости различных комплексных форм и проведено определение оптимальных концентрационных областей существования тиомочевинных комплексов (C_{TM}

Е.А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₃COO), – N,H₄CS»...

= 5 \cdot 10⁻¹ моль/л, $C_{\rm Pb}^{2+}$ = 5 \cdot 10⁻⁴ моль/л), являющихся прекурсорами сульфида.

Сравнивая константы устойчивости комплексов свинца (II) в водных растворах [18], можно отметить, что наибольшие значения они имеют для гидроксокомплексов. Поэтому, в первую очередь, при анализе раствора «соль свинца – тиомочевина» рассмотрим процесс гидролиза как комплексообразование, при котором ионы гидроксила являются замещающими лигандами.

Расчет долей гидроксокомплексов в системе "соль свинца – тиомочевина" при исходной концентрации $C_{\rm pb}^{2+} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (в этом случае осадок Pb(OH)₂ не выпадает) был проведен по формулам, приведенным в работе [11]. Как видно из рассчитанной распределительной диаграммы (рис. 1), значения pH начала образования гидроксокомплексов Pb²⁺ составляет 4.5 (доля их в растворе 0.03 %). Концентрация гидроксокомплексов резко возрастает с увеличением pH. Подавить процесс гидролиза в растворе в этом случае можно, используя избыток тиомочевины. Таким образом, мы замещаем гидроксогруппы молекулами тиомочевины во внутренней сфере координационного соединения.

Для моделирования исходного раствора с учетом формирования тиомочевинных комплексов были рассчитаны и построены диаграммы в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей. Методика их построения приведена в работе [19]. Для расчета использовали экспериментальные константы устойчивости однороднолигандных комплексов [18], а разнолигандных рассчитывали по формуле [11]

$$\lg K_{ij} = \frac{i \lg K_{im} + j \lg K_{jm}}{i + j} + \lg \frac{m!}{i + j!}.$$

Здесь K_{ij} – константа устойчивости смешанного комплекса [PbTM_i(CH₃COO)_j] (j + j = m), K_{im} и K_{jm} – константы устойчивости однородных комплексов [Pb(TM)_m²⁺] и [Pb(CH₃COO)_m^{2-m}], соответственно, а $\frac{m!}{i!j!}$ – константы сопропорционирования.

Таким образом, были определены области доминирования тиомочевинных координационных соединений, являющихся прекурсорами при осаждении пленок сульфида свинца. На рис. 2 представлена диаграмма в трехмерном пространстве и линии сечений равных долей для водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» для комплекса [Pb(N₂H₄CS)₄]²⁺.



Рис. 1. Распределительная диаграмма гидроксокомплексов свинца (II)



Рис. 2. Трехмерная распределительная диаграмма (а) и линии равных долей (б) для комплексов $[Pb(N_2H_4CS)_4]^{2+}$ в системе «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS»

E. А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₂COO)₂ – N₂H₄CS»...

В водном растворе «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» образуется координационное соединение, в котором тиомочевина входит во внутреннюю сферу и связывается с катионом металла донорным атомом серы уже в исходном растворе [9]. Так происходит формирование фрагментов структуры сульфида уже во внутренней сфере координационного соединения, образующегося в распыляемом растворе при взаимодействии соли свинца и N₂H₄CS. При разложении тиомочевинного координационного соединения на нагретой подложке выделяется термически наиболее устойчивый продукт – PbS.

При проведении исследований по определению структуры пленок PbS были получены дифрактограммы в виде зависимости интенсивности дифрагированного излучения от пространственных координат для образцов, синтезированных при различном соотношении концентраций ацетата свинца и тиомочевины. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 3. Гало, которое проявляется на дифрактограммах от каждой пленки в диапазоне углов от 15 до 25°, относится к аморфной структуре кюветы, на которой располагались образцы при съёмке.

Данные рентгенофазового анализа (табл. 1) указывают на то, что осажденные пленки PbS кристаллизуются в кубической структуре типа B1 (пространственная группа $Fm\overline{3}m$). Значения межплоскостных расстояний экспериментально полученных пленок сульфида свинца близки к значениям эталона поликристаллического сульфида свинца, дифрактограмма которого получена на том же дифрактометре при сохранении параметров съемки. В табл. 2 показано, что от-клонения значений межплоскостных расстояний эталона и тонких пленок сульфида свинца значительно меньше, чем допустимая паспортная ошибка прибора. Это указывает на высокое качество синтезированных слоев сульфида свинца.

Для всех исследованных пленок PbS межплоскостные расстояния для каждой кристаллографической плоскости *hkl* практически совпадают между собой, а интенсивности одних и тех же дифракционных максимумов различаются (табл. 1, рис. 3). На всех дифрактограммах наибольшая интенсивность наблюдается для реф-



Рис. 3. Дифрактограммы пленок PbS, полученных при разных температурах и соотношениях компонентов *C*(Pb(CH₃COO)₃):*C*(N₂H₄CS)

E. А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₂COO)₂ – N₂H₄CS»...

	Темпер компо	База данных [13]					
		300 °C		400	°C	d Å	b 1: 1
	1:6	1:8	1:10	1:8	1:10	u, A	IIKI
P.e	3.4205	3.4205	3.4205	3.4205	3.4205	3.4260	111
rнo d, Å	2.9640	2.9640	2.9592	2.9592	2.9640	2.9670	200
оскост яние (2.0964	2.0964	2,0964	2.0964	2.0964	2.0980	220
	1.7874	1.7874	1.7890	1.7890	1.7874	1.7890	311
ЦПЛ СТО	1.7112	1.7127	1.7127	1.7127	1.7127	1.7130	222
Меж рас	1.4828	1.4828	1,4828	1.4817	1.4828	1.4830	400
	1.3602	1.3610	1.3602	1.3602	1.3602	1.3610	331
	1.3259	1.3267	1.3267	1.3259	1.3267	1.3270	420
	1.2100	1.2100	1.2119	1.2113	1.2113	1.2110	422

Таблица 1. Сравнительная характеристика значений межплоскостных расстояний осажденных пленок PbS с литературными данными

Таблица 2. Сравнение значений межплоскостных расстояний экспериментальных образцов с эталоном сульфида свинца

	Эталон	Температура осаждения 300 °С					Температура осаждения 400 °С				
N⁰	PbS	Pl	bS	PbS		PbS		PbS		PbS	
пика	[15]	1	:6	1:8		1:10		1:8		1:10	
	d, Å	d, Å	$\Delta d, \text{\AA}$	d, Å	$\Delta d, \text{\AA}$	d, Å	$\Delta d, \text{\AA}$	d, Å	$\Delta d, \text{\AA}$	<i>d</i> , Å	$\Delta d, \text{\AA}$
1	3.4205	3.4205	0	3.4205	0	3.4205	0	3.4205	0	3.4205	0
2	2.9640	2.9640	0	2.9640	0	2.9592	0.0048	2.9640	0	2.9592	0.0048
3	2.0964	2.0964	0	2.0964	0	2.0964	0	2.0964	0	2.0964	0
4	1.7874	1.7874	0	1.7874	0	1.7890	0.0016	1.7874	0	1.7890	0.0016
5	1.7112	1.7112	0	1.7127	0.0015	1.7127	0.0015	1.7127	0.0015	1.7127	0.0015
6	1.4828	1.4828	0	1.4828	0	1.4828	0	1.4828	0	1.4817	0.0011
7	1.3610	1.3602	0.0008	1.3610	0	1.3602	0.0008	1.3602	0.0008	1.3610	0
8	1.3267	1.3259	0.0008	1.3267	0	1.3267	0	1.3267	0	1.3259	0.0008
9	1.2113	1.2100	0.0013	1.2100	0.0013	1.2119	0.0006	1.2113	0	1.2113	0
10	1.1416	1.1421	0.0005	1.1421	0.0005	1.1416	0	1.1421	0.0005	1.1421	0.0005
11	0.9895	0.9892	0.0003	0.9892	0.0003	0.9895	0	0.9902	0.0007	0.9888	0.0007

лекса (200), причем полуширина этого пика сохраняется для всех образцов, что в целом может говорить о преимущественной ориентации кристаллитов в данном направлении. При изменении молярного соотношения компонентов в системе «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS» фазовый состав и кристаллическая структура формирующихся пленок сульфида свинца не меняется. При гидрохимическом осаждении также формируются слои PbS с кубической структурой [20–22].

Проведенные ранее исследования [23–25] показали, что пленки PbS могут кристаллизоваться в кубической структуре, приближающейся к типу D0₃, с частично неупорядоченным (статистическим) распределением атомов серы по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям. Поскольку в решетке сульфида свинца преимущественно заняты октаэдрические позиции, отвечающие структурному типу *B*1, происходит формирование сильно дефектной структуры *B*1 с высокой концентрацией вакансий серы в регулярных октаэдрических позициях и междоузельных атомов серы в тетраэдрических позициях [23, 24].

При проведении исследований по изучению морфологии поверхности пленок PbS были получены сканы поверхности образцов в полуконтактном режиме регистрации рельефа методом атомно-силовой микроскопии (ACM). На рис. 4 приведены ACM-изображения микрорельефа поверхности пленок сульфида свинца в пределах сканируемого участка (площадь сканирования 5×5 мкм²), синтезированных при различных Е.А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS»...



Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок PbS, синтезированных при температуре 400 °С и соотношениях компонентов $C(PbCH_3(COO)_2):C(N_2H_4CS)$ 1:8 (а) и 1:10 (б)

молярных соотношениях компонентов в исходном растворе.

По данным ACM поверхность полученных образцов образована совокупностью зерен округлой формы с ярко выраженными границами, которые объединяются в сложные агрегаты (рис. 4). Средний размер зерен и их агрегатов составляет 205–240 и 330–365 нм соответственно (табл. 3).

При увеличении концентрации тиомочевины в исходном растворе значения средней (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатости, а также перепада высот рельефа (Δ) увеличиваются, что говорит о формировании пленок с более развитым рельефом поверхности. Образцы PbS, полученные при одинаковых соотношениях компонентов *C*(Pb(CH₃COO)₂):*C*(N₂H₄CS), при температуре 400 °C, характеризуются более гладкой поверхностью по сравнению с пленками, синтезированными при 300 °C. Таким образом, повышение температуры осаждения приводит к формированию пленок PbS с более совершенной структурой и плотной упаковкой зерен. Аналогичные результаты о влиянии температуры на микроструктуру пиролитических пленок сульфида свинца были получены в работе [26].

При изучении оптических свойств пленок PbS из степенных зависимостей коэффициента поглощения от энергии фотона (рис. 5) были определены значения оптической ширины запрещенной зоны (табл. 4). Образцы, полученные при температурах 300–400 °C и варьировании молярных соотношений компонентов, характеризуются шириной запрещенной зоны

T, ℃	$C(Pb(CH_3COO)_2):C(N_2H_4CS)$	Δ , нм	<i>R</i> _{<i>a</i>} , нм	$R_{_q}$, нм	<i>h</i> , нм	Размер зерен/ агрегатов, нм
300	1:6	569	47	62	370	225 / 340
	1:8	669	78	97	375	215 / 330
	1:10	717	87	85	375	240 / 365
400	1:8	623	64	81	380	205 / 330
400	1:10	673	70	90	375	215 / 350

Таблица	3.	Морфологические	параметры	пленок PbS
---------	----	-----------------	-----------	------------

Таб	блица 4.	. C	Оптическая	ширина	запрещенной	зоны	(эB)	пленок	сульфида	свинца
-----	----------	-----	------------	--------	-------------	------	------	--------	----------	--------

Температура синтера °С	Соотношение компонентов в системе $(Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS)$					
Temneparypa curresa, C	1:4	1:6	1:8	1:10		
300	0.43	0.45	0.45	0.45		
400	0.43	0.44	0.41	0.42		

Е. А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₂COO)₂ – N₂H₄CS»...



Рис. 5. Степенные зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона для пленок PbS, осажденных из растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS»: a – температура 300 °C, соотношение компонентов 1:6; δ – температура 400 °C, соотношение компонентов 1:10

 $E_{\rm g} = 0.41 - 0.45$ эВ. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [9, 15]. Соотношение компонентов в распыляемом растворе практически не влияет на значение оптической ширины запрещенной зоны.

4. Заключение

Методом пиролиза аэрозоля водных растворов «Pb(CH₂COO)₂ – N₂H₄CS» при температурах 300 и 400 °С синтезированы пленки сульфида свинца. Было показано, что рН начала образования гидрокосокомплексов свинца (II) в растворе равно 4.5 и их доля в растворе составляет 0.03 %. Подавление процесса гидролиза в этом случае возможно при использовании избытка тиомочевины, то есть путем замещения гидроксогруппы молекулами N₂H₄CS. Для моделирования исходного раствора с учетом формирования тиомочевинных комплексов были рассчитаны и построены диаграммы в трехмерном пространстве и сечения линий равных долей для комплекса $[Pb(N_2H_4CS)_4]^{2+}$. Таким образом, были выбраны исходные концентрации компонентов: $C_{\rm TM} = 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{\rm pb}^{2+} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Рентгенофазовый анализ показал, что из

Рентгенофазовый анализ показал, что из растворов тиомочевинных комплексов свинца образуется PbS кубической структуры с преимущественной ориентацией (200). Поверхность пленок сульфида свинца образована совокупностью зерен округлой формы со средними размерами 205–240 нм, которые объединяются в сложные агрегаты (330–365 нм). Установлено, что при повышении концентрации тиомочевины в распыляемом растворе происходит формирование слоев сульфида с менее плотной упаковкой зерен и более развитым рельефом поверхности. Пленки PbS, осажденные при температуре 400 °C, характеризуются более гладкой поверхностью.

По данным спектров пропускания были определены значения ширины запрещенной зоны PbS для прямых переходов (0.41–0.45 эВ). Соотношения исходных компонентов в растворе практически не влияют на оптические свойства осажденных слоев.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

E. А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS»...

Список литературы

1. Варлашов И. Б., Митасов П. В., Мирошникова И. Н. Мирошников Б. Н., Мохамед Хемдан С. Х. Исследование фоточувствительных структур на основе PbS методом Оже-электронной спектроскопии. Вестник Московского энергетического института. 2015;2: 103–107. Режим доступа: https://www. elibrary.ru/download/elibrary_23378338_69530465. pdf

2. Ахмедов О. Р., Гусейналиев М. Г., Абдуллаев Н. А., Абдуллаев Н. М., Бабаев С. С., Касумов Н. А. Оптические свойства тонких пленок PbS. *Физика и техника полупроводников.* 2016;50(1): 51–54. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25668016

3. Gite A. B. Synthesis and electrical, optical, electrochemical properties of chemically deposited PbS thin films. *Oriental Journal of Physical Sciences*. 2018;3(1): 10–16. https://doi.org/10.13005/ OJPS03.01.03

4. Uhuegbu C. C. Growth and characterization of lead sulphide thin film for solar cell fabrication. *Canadian Journal on Scientific and Industrial Research*. 2011;2(6): 230–241. Режим доступа: https://www. researchgate.net/publication/310147417_Growth_ and_Characterization_of_Lead_Sulphide_Thin_Film_ for_Solar_Cell_Fabrication

5. Kouissa S., Djemel A., Aida M. S., Djouadi M. A. PbS infrared detectors: experiment and simulation. *Sensors & Transducers Journal*. 2015;193(10): 106–113. Режим доступа: https://www.sensorsportal.com/ HTML/DIGEST/october 2015/Vol 193/P 2743.pdf

6. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН; 2006. 217 с.

7. Маскаева Л. Н., Мостовщикова Е. В., Марков В. Ф., ... Михайлова А. И. Химически осажденные пленки сульфида свинца, легированные кобальтом. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(11): 1049–1058. https://doi.org/10.21883/ FTP.2021.11.51560.9706

8. Гревцева И. Г., Смирнов М. С., Овчинников О. В., Чирков К. С. Синтез и люминесцентные свойства квантовых точек ядро/оболочка PbS/SiO₂. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 45–54. https://doi.org/10.17308/ kcmf.2024.26/11808

9. Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Крысин М. Ю., Волков В. В., Самофалова Т. В. Осаждение пленок PbS методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной химии*. 2022;95(2): 239–245. https://doi. org/10.31857/S0044461822020049

10. Егоров Н. Б., Ерёмин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Термолиз тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца. *Неорганические материалы*. 2010;46(11): 1374–1380. Режим доступа: https:// w w w . e l i b r a r y . r u / d o w n l o a d / e l i brary_15523670_45676400.pdf

11. Семенов В. Н. *Процессы формирования тонких слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора хим. наук. Воронеж: 2002. 355 с. Режим доступа: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/498/1/ urgu0138s.pdf?ysclid=lvktgjtrk0360012790

12. Krunks M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis. *Proceedings of SPIE*. 2001;4415:60–65. https://doi.org/10.1117/12.425472

13. The International Centre for Diffraction Data. *Powder Diffraction File*. 2012. № 01-077-0244.

14. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука; 1977. 468 с.

15. Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Гусев А. И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой D0₃. *Физика и техника полупроводников*. 2011;45(12): 1621–1632. Режим доступа: https:// www.elibrary.ru/item.asp?id=20319036

16. Логачева В. А., Лукин А. Н., Афонин Н. Н., Сербин О. В. Синтез и оптические свойства пленок оксида титана, модифицированных оксидом кобальта. *Оптика и спектроскопия*. 2019;126(6): 751–757. https://doi.org/10.21883/OS.2019. 06.47769.32-19

17. Кожевникова Н. С., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Химическое осаждение сульфидов металлов водных растворов: от тонких пленок до коллоидных частиц. *Журнал физической химии*. 2020;94(12): 1752–1766. https://doi.org/10.31857/ S0044453720120134

18. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Т. 3. С-Пб.: АНО НПО «Профессионал»; 2004. с. 118.

19. Семенов В. Н., Волков В. В., Переслыцких Н. В. Процессы комплексообразования в водных растворах «PbCl₂–N₂H₄CS» при осаждении пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4). 543–547. https:// doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3673

20. Zaman S., Mansoor M., Abubakar A., Asim M. M. AFM investigation and optical band gap study of chemically deposited PbS thin films. *Materials Science and Engineering*. 2016;146: 1–7. https://doi.org/10.1088/1757-899X/146/1/012034

21. Ezekoye1 B. A., Emeakaroha1 T. M., Ezekoye1 V. A., Ighodalo1 K. O., Offor P. O. Optical and structural properties of lead sulphide (PbS) thin films synthesized by chemical method. *International Journal of the Physical Science*. 2015;10(13): 386–390. https:// doi.org/10.5897/IJPS2015.4354

E. А. Ганнова и др. Осаждение пленок сульфида свинца из водных растворов «Pb(CH₂COO)₂ – N₂H₄CS»...

22. Tohidi T., Jamshidi-Ghaleh K., Namdar A., Abdi-Ghaleh R. Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014;25: 197–206.http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.028

23. Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства. *Успехи химии*. 2016;85(7): 731–758. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/ item.asp?id=26337825

24. Sadovnikov S. I., Gusev A. I. Structure and properties of PbS films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;573. 65–75. https://doi.org/10.1016/J. JALLCOM.2013.03.290

25. Садовников С. И., Кожевникова Н. С. Микроструктура и кристаллическая структура нанокристаллических порошков и пленок PbS. *Физика твердого тела.* 2012;54(8): 1459–1465. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322536

26. Самофалова Т. В., Овечкина Н. М., Харин А. Н., Семенов В. Н. Микроструктура поверхности пиролитических пленок сульфида свинца. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(3): 332–336. Режим доступа: https://www. elibrary.ru/item.asp?id=20296110

Информация об авторах

Ганнова Елена Анатольевна, магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). gannova00@mail.ru Гречкина Маргарита Владимировна, ведущий инженер-физик Центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-7873-8625 grechkina_m@mail.ru

Семенов Виктор Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-4247-5667 office@chem.vsu.ru

Лукин Анатолий Николаевич, к. ф. - м. н., ведущий инженер-физик Центра коллективного пользования научным оборудованием, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0001-6521-8009 ckp 49@mail.ru

Ивков Сергей Александрович, к. ф.-м. н., ведущий электроник кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0003-1658-5579 ivkov@phys.vsu.ru

Самофалова Татьяна Владимировна, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

https://orcid.org/0000-0002-4277-4536 TSamofalova@bk.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023; одобрена после рецензирования 06.11.2023; принята к публикации 15.11.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.