

Обзор

Обзорная статья

УДК 539.323:546.221

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

Взаимодействие сульфидов металлов в пленках, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений. Обзор

В. Н. Семенов[✉], А. В. Наумов

¹Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В пленочной технологии полупроводниковых материалов сульфиды металлов имеют большое значение. Потенциал этих соединений далеко не исчерпан в плане создания на их основе устройств оптоэлектроники, солнечных элементов, люминесцентных приборов. Целью данной работы является выяснение характера взаимодействия сульфидов в поликристаллических слоях $CdS - Me_m S_n$, где Me – металлы I – VII групп Периодической системы. Выбор сульфида кадмия в качестве общего компонента всех рассмотренных систем объясняется тем, что у этого хорошо изученного материала богато представлены фотоэлектрические и люминесцентные свойства.

Показано, что методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных комплексов могут быть получены твердые растворы и химические соединения $CdS - Me_m S_n$ при температурах, не превышающих 500 °С. Описаны основные электрические, оптические и люминесцентные свойства слоев.

Установлено, что применение метода пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений позволяет значительно расширить области растворимости при формировании твердых растворов сульфидов. Специфика твердофазного взаимодействия и неравновесность процессов, протекающих при осаждении слоев, позволяет избежать структурной несовместимости компонентов, которая выражается в действии классических факторов: неоднотипности кристаллической структуры, различий химической природы компонентов, несоответствии размеров замещающих/внедряющихся атомов.

Условия осаждения пленок таковы (нижний предел температур осаждения определяется температурой разложения наиболее термически устойчивого тиомочевинного координационного соединения и не превышает 250 °С), что твердофазные взаимодействия большинства сульфидов в этих условиях реализоваться не могут. Следовательно, взаимодействие происходит в момент термодеструкции комплексных соединений за счет освободившихся валентных возможностей их структурных фрагментов.

Ключевые слова: сульфиды металлов, тиокарбамидные координационные соединения, поликристаллические пленки, метод пиролиза аэрозоля, взаимодействие в твердой фазе

Для цитирования: Семенов В. Н., Наумов А. В. Взаимодействие сульфидов металлов в пленках, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 337–352. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

For citation: Semenov V. N., Naumov A. V. Interaction of metal sulphides in films deposited from solutions of thiourea coordination compounds. Review. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 337–352. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3525>

✉ Семенов Виктор Николаевич, e-mail: deanery@chem.vsu.ru

© Семенов В. Н., Наумов А. В., 2021



1. Введение

В 1962 году была создана первая в СССР кафедра химии полупроводников на химическом факультете Воронежского госуниверситета, а в 1965 году в издательстве «Высшая школа» вышел учебник Якова Александровича Угая «Введение в химию полупроводников» для студентов химиков и физиков высших учебных заведений [1]. По этой тематике в 1965 году Яковом Александровичем была защищена докторская диссертация по химическим наукам на тему «Исследование в области полупроводниковых фаз на основе сурьмы, мышьяка и фосфора». Кроме соединений $A^{III}B^V$, которые по своей природе являются координационными соединениями в твердом состоянии, он рассматривал полупроводники $A^{II}B^{IV}$, $A^{III}B^{VI}$, $A^I B^V$ и другие. За цикл работ по химической термодинамике полупроводников Я. А. Угай в 1981 году был удостоен почетного звания лауреата Государственной премии СССР в области науки, первой в истории ВГУ.

Яков Александрович был основателем и многолетним руководителем научной школы по химическому материаловедению полупроводников. В начале все исследования проводили на массивных кристаллах, но потребности современной микроэлектроники требовали миниатюризации приборов – возрос интерес к тонкопленочным технологиям. На кафедре общей и неорганической химии ВГУ начались работы по синтезу и исследованию свойств полупроводниковых пленок. Одним из перспективных методов осаждения пленок широкозонных полупроводников был признан метод пиролиза аэрозоля (метод ПА, получивший сначала название метода «распыления растворов»). Работу по применению этого метода для осаждения сульфидов металлов начали сотрудники кафедры Евгений Максович Авербах, Виктор Николаевич Семенов и Олег Борисович Яценко. На протяжении последних лет мы продолжаем тематику этих исследований, лежащую в русле разрабатываемой в шестидесятые годы прошлого столетия Я. А. Угаем области науки – химии полупроводников.

Действительно, в пленочной технологии полупроводниковых материалов сульфиды металлов, обладающие перспективными оптическими, электрическими, люминесцентными свойствами, имеют большое значение. На их основе создан ряд приборов: приемники и преобразователи излучения, терморезисторы и т. д. Вместе с тем, потенциал этих материалов далеко не исчерпан в плане создания на их основе устройств

оптоэлектроники, солнечных элементов, люминесцентных приборов.

В этом отношении перспективен химический метод получения пленок сульфидов металлов, основанный на термической деструкции тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Термическая деструкция реализуется путем распыления водных растворов координационных соединений на нагреваемую подложку, что и составляет технологическую основу метода пиролиза аэрозоля [2]. При этом создаются условия для роста поликристаллических слоев сульфидов металлов. Этим методом можно осадить сульфиды металлов III(a) – V(a) групп (Ga, In, Sn, Pb, Bi), переходных металлов I(b) – II(b) (Cu, Ag, Cd, Zn), а также VI(b) – VIII(b) (Cr, Mn, Fe) групп Периодической системы (табл. 1).

Метод предоставляет широкие возможности для формирования тонкослойных композиций как на диэлектрических (кварц, ситалл), так и на прозрачных проводящих (легированный SnO_2) подложках. Так, с использованием только «распылительной» технологии были получены гетероструктуры $SnO_2/Cd_xZn_{1-x}S/Cu_{2-x}S$, работоспособные в качестве фотоэлектрических преобразователей [3]. В последнее время было обнаружено, что с использованием тиомочевинны как сульфидизирующего агента, не меняя техники осаждения, можно получать слои некоторых сульфидов (In_3S_4 , $CuInS_2$) не только на стеклообразных, но и на монокристаллических подложках – кремнии, арсенида галлия, фосфиде индия и других $A^{III}B^V$ [4 – 6]. Такие пленки обладают рядом особенностей, главная из которых – их выраженная ориентация по отношению к подложке.

С точки зрения химии сульфидов и прикладных задач неорганического материаловедения важно, что методом ПА можно получать слои сульфидов различных металлов произвольного валового состава. При этом в зависимости от природы сульфидов и условий напыления взаимодействие компонентов в слоях варьируется от образования простой гетерофазной смеси до ограниченных твердых растворов и химических соединений сульфидов. Замечательно, что выделение таких соединений и твердых растворов на подложке происходит при относительно низких температурах. Разложение аэрозоля растворенных в воде ТКС происходит в интервале температур 250 – 500 °С, тем не менее, для легирования, например, сульфида кадмия активаторами (Cu, Mn и др.) достаточно ввести в

Таблица 1. Физические свойства сульфидов металлов, осажденных из растворов тиомочевинных координационных соединений методом ПА

	Сульфид	E_g , эВ	E_{pc} , эВ	E_{pl} , эВ	σ , См/м	ρ , г/см ³
I	Cu _{1.76} S	1.8	–	–	8·10 ⁴	–
	Ag ₂ S	1.2	–	–	6·10 ⁻¹	–
II	CdS	2.4	2.3–2.6 *	1.48 1.58 1.70	(0.2–11.2)×10⁻⁷ *	4.82
	ZnS	3.60	3.5	2.65	8·10 ⁻⁷	4.25
III	Ga ₂ S ₃	2.85	3.11	1.80	3·10 ⁻⁸	3.45
	In ₂ S ₃	2.3	2.3	1.66	1·10 ⁻⁵	4.60
				2.3		
2.8						
IV	SnS	1.2	–	–	1·10 ⁻²	–
	SnS ₂	2.2	2.3	–	1·10 ⁻⁵	4.80
	PbS	0.4	0.8	–	1·10 ⁻¹	7.45
1.1						
V	Bi ₂ S ₃	1.4	1.46	–	1·10 ⁻⁵	7.10
VI	Cr ₂ S ₃	1.1	–	–	4·10 ⁻²	–
VII	MnS	2.5	–	–	5·10 ⁻⁶	–
VIII	FeS ₂	1.3	–	–	6·10 ⁻³	–

Обозначения: E_g – ширина запрещенной зоны; E_{pc} – полоса фотопроводимости; E_{pl} – полоса фотолюминесценции; σ – удельная электропроводность; ρ – плотность.

* В зависимости от исходного ТКС.

раствор ТКС [Cd(thio)₂Cl₂] соответствующую добавку солей Cu²⁺, Mn²⁺. Изучение твердофазных взаимодействий сульфидов в пленках, осажденных методом ПА, составляет в настоящее время самостоятельную задачу. Речь идет: а) о выяснении механизмов осаждения «смешанных» слоев и формировании в них различных по химической природе фаз, б) о зависимостях свойств «смешанных» слоев от состава и характера твердофазных взаимодействий.

В настоящей работе обсуждаются свойства пленок сульфидных систем с участием сульфида кадмия. Целью является выяснение характера взаимодействия сульфидов в слоях CdS – Me_mS_n. Выбор сульфида кадмия как общего компонента изучаемых систем объясняется тем, что у этого хорошо изученного материала богато представлены фотоэлектрические и люминесцентные свойства.

2. Формирование сульфидов металлов из тиомочевинных координационных соединений

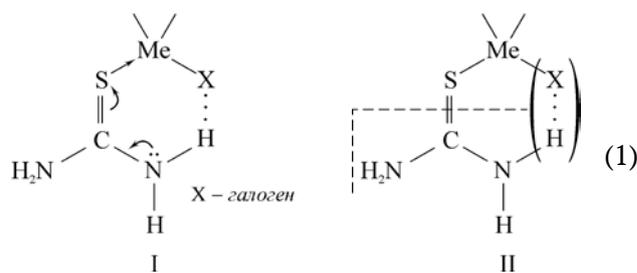
Сущность метода пиролиза аэрозоля проста и сводится к следующему. Выбираются растворимые в каком-либо растворителе (обычно им служит вода, реже этанол или смеси этанола с во-

дой) соли катионообразователя и реагенты, необходимые для доставки анионообразователя. Полученный таким образом раствор распыляется на нагреваемую подложку, на которой после испарения (или при участии) растворителя компоненты разлагаются, оставляя на подложке слой термически наиболее устойчивого образующего пленку вещества. Для получения пленок сульфидов металлов перспективным сульфидизирующим агентом является тиомочевина (тиокарбамид, SC(NH₂)₂). Это обусловлено рядом причин, среди которых можно назвать низкие температуры начала разложения аэрозоля (от 200 до 300 °С) и высокое координационное сродство тиокарбамида к катионам различных металлов [7]. Надежно установлено, что в рассматриваемом методе осаждение пленок сульфидов происходит через стадию образования координационного соединения тиокарбамида с солью металла.

ТКС металлов разнообразны по составу и строению, термической устойчивости и механизмам термической деструкции. Необходимо отметить, что речь идет только об истинных координационных соединениях (КС) с участием тиомочевинны, способной давать также ионные комплексы и соединения включения с рядом s-

и *p*-элементов [7]. Эти соединения, по всей видимости, не приводят к образованию соответствующих сульфидов в виду ион-дипольного характера химических связей, в отличие от истинных ТКС. В последних тиомочевина всегда координируется через атом серы тиокарбамидной группы (S=C) и может выступать как в роли концевой, так и в роли мостикового лиганда (в соединениях типа [Cu(thio)₂Cl], [Bi(thio)₃Cl₃] и др.) [7, 8]. Существование ковалентных связей Me-S определяет механизм образования сульфида непосредственным введением атомов серы в состав ближайшего окружения атома металла. Это обуславливает глубокое отличие метода получения сульфидов из ТКС от гидролитических методов [9].

В комплексах с координационным числом 4, таких как комплексы кадмия, меди, цинка, центральный атом находится в состоянии *sp*³-гибридизации, в связи с чем конфигурацию его ближайшего окружения можно считать искаженной тетраэдрической. Под конфигурацией ближайшего окружения понимается расположение атомов, непосредственно связанных с комплексообразователем ковалентными связями. Следует заметить, что молекулы или ионы тиокарбамидных координационных соединений низкосимметричны. Так, частица [Cd(thio)₂Cl₂] имеет симметрию либо точечной группы *C*₂ (в этом случае она хиральна), либо точечной группы *C*_s [8, 10–11]. В то же время симметрия ближайшего окружения повышена и может описываться точечными группами *C*_{2v} – в структурах типа [Cd(thio)₂Γ₂] (здесь Γ – галоген); *C*_{3v} – в структурах типа [Cu(thio)₃Cl]; *T*_d – в структурах типа [Cd(thio)₄]²⁺. Анализ состава и строения координационных соединений, являющихся исходным материалом для формирования фазы сульфида, позволяет сделать основополагающий вывод о том, что уже во внутренней сфере начинают формироваться фрагменты структуры сульфида. При координации S→Me с использованием *p*_y АО S порядок связи C–S может понижаться (схема (1), фрагмент I). Хорошо известно [7], что S-координация тиомочевины вызывает смещение частот валентных связей *v*_{CS} в длинноволновую область, а частот *v*_{CN} и *δ*_{NCN} – напротив, в коротковолновую область ИК спектра. Таким образом, понижение порядка и ослабление связи C–S с одновременным упрочнением связей C–N в ТКС создают условия для отщепления органического остатка при термическом возбуждении (схема (1) фрагмент II).



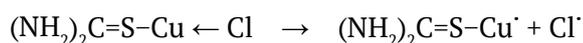
Ближайшее окружение комплексообразователя влияет на образование тех или иных точечных дефектов в решетке сульфида металла. Как известно, в растворах соли металла с комплексообразующим агентом всегда существует многообразие комплексных форм, распределение которых зависит от состава (брутто-состава) раствора. Проведенные ранее экспериментальные и теоретические исследования [12–13] позволили составить достаточно полную картину этого распределения в случае различных солей кадмия. В зависимости от природы соли и состава раствора доминируют различные координационные формы, причем наряду с молекулами тиокарбамида во внутреннюю сферу могут входить анионы Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, а также, при определенных условиях, SO₄²⁻. Таким образом, ближайшее окружение атома кадмия могут составлять атомы серы, галогенов и кислорода, причем при термодеструкции часть связей Cd–X (X – галоген) или Cd–O сохраняется и в решетке сульфида образуются дефекты X_s⁺ и O_s [14–15]. Использование координационных соединений с насыщенной тиокарбамидом внутренней координационной сферой, например [Cd(thio)₄]F₂, позволяет получать сульфиды очень близкого к стехиометрическому состава, а введение добавок селено- (SeC(NH₂)₂) и теллурукарбамида (TeC(NH₂)₂) дает возможность легировать сульфиды металлов селенидами и теллуридами.

Особый интерес представляет влияние состава и строения исходных координационных соединений на кристаллическую структуру осаждающихся сульфидов. Так, в зависимости от ковалентного радиуса галогенидных лигандов в ряду [Cd(thio)₂Cl₂], [Cd(thio)₂Br₂], [Cd(thio)₂I₂] структура осаждающегося сульфида кадмия меняется с вюрцитной на сфалеритную. В случае комплексного соединения [Cd(thio)₂(ac)₂] (ac – ацетат-ион) вюрцитная модификация сульфида кадмия осаждается наряду со сфалеритной, а в случае соединений с насыщенной тиокарбамидом внутренней координационной сферой [Cd(thio)₄](NO₃)₂ и [Cd(thio)₄]SO₄ образуется сульфид преимущественно сфалеритной модификации [11, 14].

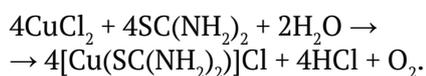
Таким образом, точечная симметрия и состав внутренней сферы тиокарбамидных комплексов влияет на пространственную симметрию и дефектную структуру сульфидов металлов, что дает возможность целенаправленно влиять на целый ряд свойств пленок.

Другим важным аспектом влияния процессов комплексообразования на свойства пленок сульфидов является возможность контроля состояния окисления металла-катионообразователя с переменным состоянием окисления. Характерным примером в этом смысле является сульфид меди (I), получаемый из тиокарбамидных координационных соединений меди.

Комплексообразование хлорида меди (II) с тиокарбамидом сопряжено с окислительно-восстановительными процессами, в результате которых медь (II) восстанавливается до меди (I) [7, 16]. Процессу предшествует координация молекулы тиокарбамида, причем вследствие взаимного влияния лигандов происходит гомолитический разрыв связи Cu–Cl во внутренней сфере комплекса [17–18]:



(на схеме показана часть координационного окружения иона меди). В работе [17] фактически предполагается, что отделившиеся радикалы Cl[·] окисляют воду, причем суммарная схема процесса выглядит следующим образом:



Вытеснение анионов хлора во внешнюю сферу достигается увеличением отношения концентраций $C_{\text{thio}}/C_{\text{CuCl}_2}$, что позволяет до некоторой степени увеличивать долю меди (II) в растворе. Процессы, подобные описанным, происходят и в случае хлорида железа (III), где, как показано нами экспериментально, в присутствии тиокарбамида стабилизируется состояние окисления Fe^{2+} . Таким образом, варьируя концентрации соли металла и тиокарбамида в растворе, можно регулировать состояние окисления металла-катионообразователя.

Отметим, что если легирование сульфидов анионообразователями, заместителями в анионной подрешетке, достигается введением во внутреннюю сферу комплексов соответствующих лигандов, то легирование катионообразователями может быть осуществлено введением добавок солей соответствующих металлов в исходный раствор. При этом, как правило, в начале

образуется твердый раствор замещения, а затем происходит формирование твердого раствора внедрения [19]. Таким образом были получены люминесцентные слои CdS и ZnS, активированные ионами Cu^{2+} , Mn^{2+} , а также Cl^- и Br^- [19–21].

Итак, при синтезе сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений создаются уникальные условия для прогнозирования свойств сульфидов и управления ими.

Процессы, происходящие при попадании аэрозоля раствора на нагретую подложку, сложны и характеризуются значительной неравновесностью. Недостаточно изучено поведение растворителя в дисперсной быстро прогревающейся среде аэрозоля. Согласно нашим исследованиям, можно пользоваться рядом приближений, предполагающих либо мгновенное, подобно закалке, испарение растворителя, либо испарение постепенное, приводящее к концентрированию раствора, изменению распределения координационных форм и, наконец, выделению кристаллов комплексов, которые подвергаются термодеструкции.

Считается, что термодеструкция тиокарбамидных комплексов происходит за счет термического возбуждения связи C–S в координированной молекуле тиокарбамида [9]. В то же время высказывалось мнение, что возбуждение этой связи вызвано отрицательной зарядовой флуктуацией, которая локализуется на комплексе при разрушении водородных связей в кристалле координационного соединения при его плавлении [22]. Но, несмотря на различие во взглядах на природу элементарного акта термодеструкции, можно сформулировать основные положения, характеризующие этот процесс.

Как отмечено выше, в ИК спектрах всех тиокарбамидных комплексов наблюдается смещение полос валентных колебаний связей C–S и C–N соответственно в длинноволновую и коротковолновую области по сравнению с положением полос некоординированной молекулы тиокарбамида. Такие изменения в спектре происходят за счет перераспределения электронной плотности в молекуле $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, связанной с ионом металла через атом серы. Порядок связи C–S в «свободной» молекуле тиокарбамида равен 1.5, а при координации к иону металла понижается, приближаясь к единице. Порядок связи C–N, напротив, повышается вследствие вовлечения неподеленных электронных пар атомов азота в π-сопряжение. Анализ ИК спектроскопических данных позволяет сделать вывод о том, что в результате термиче-

ского воздействия на тиокарбамидный комплекс такое перераспределение электронной плотности еще более углубляется, что и приводит к деструкции комплекса за счет диссоциации связи C–S (схема (1)). Эта схема иллюстрирует лишь главные черты процесса и не дает полного описания пиролиза, осложненного целым рядом превращений органического остатка [23].

Собственно пиролитическому распаду связей C–S могут предшествовать стадии изомеризации комплексов и превращения, происходящие как во внутренней сфере, так и связанные с выходом лигандов во внешнюю сферу. Превращения во внутренней сфере могут быть связаны с изменением дентатности лигандов (например, понижение дентатности лиганда SO_4^{2-} в комплексе $[Cd(thio)_2bi-SO_4]$), а выход лигандов во внешнюю сферу можно рассматривать как образование интермедиатов с пониженным координационным числом. Так, в процессе термодеструкции соединения $[Cd(thio)_2I_2]$ обнаружено промежуточное соединение $[Cd(thio)I_2]$, образующееся вследствие отщепления и выхода во внешнюю сферу одной молекулы тиокарбамида [24]:



Это объясняется взаимным влиянием лигандов, а именно, стерическими затруднениями, вызванными значительным ковалентным радиусом атомов иода, расположенных в соседних вершинах искаженного тетраэдра.

В результате проведенных исследований удалось выделить следующие основные особенности синтеза сульфидов металлов с использованием ТКС (цитируется по [2]).

1. Влияние строения ТКС на дефектную структуру сульфида, включая как примесное, так и собственное разупорядочение, обусловленное существованием генетической связи ближайшего окружения комплексообразователя в ТКС и первой координационной сферы катионообразователя в решетке сульфида.

2. Обусловленность кристаллохимического строения фазы сульфида, допускающего полиморфизм или образующего несколько стехиометрически близких самостоятельных фаз, точечной симметрией ТКС.

3. Возможность контроля состояния окисления металла в растворе, а следовательно и содержания соответствующей фазы в пленке, основывающаяся на изменении строения тиомочевинных координационных соединений путем замещения, или намеренного выбора ацидолигандов.

3. Системы CdS – Cu_{2-x}S и CdS – Ag₂S

Система CdS–Cu_{2-x}S интересна, прежде всего, тем, что сульфид кадмия является электронным, а сульфиды меди – дырочными полупроводниками, причем электропроводность поликристаллических CdS и Cu_{2-x}S может отличаться в ~ 10⁶ раз. Этими обстоятельствами обусловлены некоторые интересные электрические эффекты, наблюдаемые в тонких поликристаллических слоях, содержащих разнородные по электрофизическим свойствам полупроводниковые фазы.

В условиях, позволяющих совместное осаждение сульфидов кадмия и меди в виде макроднородных слоев ($T \approx 350$ °C), происходит осаждение фазы дигенита Cu_{1.76}S, содержащей четырехкоординированные атомы меди в тетраэдрических пустотах плотнейшей упаковки атомов S [25].

По данным рентгенофазового анализа взаимодействие в смешанных слоях, содержащих CdS и Cu_{1.76}S, сводится к ограниченной растворимости, не превышающей 5 мол. % как со стороны сульфида кадмия, так и со стороны сульфида меди [26]. Однако, как показывают результаты электрофизических измерений, это взаимодействие имеет более сложный характер. Немонотонная зависимость электропроводности пленок от состава, имеющая минимум в области 5 мол.% Cu_{1.76}S (рис. 1), указывает на наличие ограниченной растворимости со стороны CdS, однако положение экстремума нельзя непосредственно связывать с положением границы области существования твердых растворов. По фотолюминесцентным данным [19] при концентрациях меди до 0.1 ат. % образуются твердые растворы замещения CdS(Cu), причем появление акцепторных центров Cu_{Cd}⁻ должно приводить к компенсации *n*-проводимости CdS. При легировании сульфида кадмия добавками меди свыше 0.1 ат.% атомы Cu начинают внедряться в междоузлия, образуя донорные центры Cu_i⁺. Являясь достаточно мелкими донорами [27], эти центры ионизируются уже при обычных температурах:



создавая обратный эффект. Исходя из предположения о смене механизма растворимости малых количеств меди в CdS, минимум электропроводности вблизи валового состава 5 мол. % Cu_{1.76}S можно объяснить выделением твердых растворов замещения, а затем внедрения при прохождении концентрационного валового порога 5 мол. %. При таких концентрациях вторая

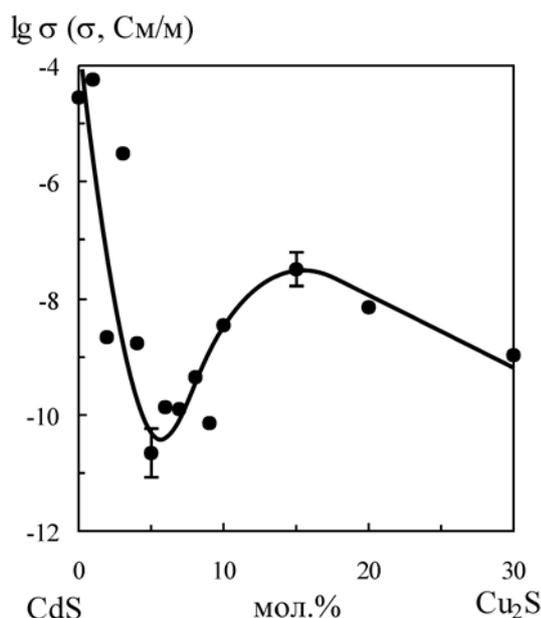


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности пленок CdS – Cu_{1.76}S от состава со стороны CdS

фаза (*p*-Cu_{1.76}S) практически компенсирована и свойства пленки определяются основной фазой *n*-CdS.

По-видимому, описанный механизм поведения примесей характерен и для других сульфидов, малорастворимых в сульфиде кадмия и не образующих с ним химических соединений. В пленках системы CdS – Ag₂S на основании данных рентгенофазового анализа обнаружены твердые растворы, область существования которых < 1 мол. % со стороны CdS и ~ 5 мол. % со стороны Ag₂S. При этом минимумы электропроводности, сопровождающие образование твердых растворов, заметно смещены относительно тех границ, которые указаны рентгенофазовым анализом. Экстремальное поведение электропроводности вблизи 50 – 60 мол. % Ag₂S является специфическим для гетерофазных пленок и может быть связано с увеличением рассеяния носителей на межзеренных границах. В подобных случаях экстремум на диаграммах «состав – свойство» не следует связывать с химическим взаимодействием компонентов в тонком слое. Поликристаллическая пленка с точки зрения поведения носителя тока представляет собой систему случайным образом расположенных потенциальных ям и барьеров, что выражено особенно резко в случае смешанных пленок. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что эффекты, связанные с возникновением такого неперiodического потенциального

поля, начинают проявляться вблизи эквимольных (валовых) составов, когда микроструктура пленки наиболее несовершенна.

4. Система CdS–ZnS

Эта система является одной из наиболее важных в практическом отношении, поэтому привлекает к себе пристальное внимание [28–30]. При изучении особенностей взаимодействия в этой системе следует иметь в виду, что в случае использования ТКК [Zn(thio)₂Cl₂] и [Cd(thio)₂Cl₂] сульфид цинка осаждается в сфалеритной модификации, а сульфид кадмия – в модификации, имеющей решетку вюрцита [2, 11]. Это обстоятельство исключает непрерывную растворимость между гексагональным CdS и кубическим ZnS. Действительно, при анализе концентрационных зависимостей свойств (рис. 2) обнаруживаются характерные особенности смены характера зависимости при составах ок. 18 и ок. 80 мол. % ZnS. Таким образом на кривых «состав – свойство» выделяются три участка, что говорит об образовании ограниченных твердых растворов на основе гексагонального CdS с одной стороны и кубического ZnS – с другой. Определенно в пользу ограниченной растворимости свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 3а), согласно которым при увеличении в пленке общего количества сульфида цинка происходит смена вюрцитной структуры (CdS) на сфалеритную (ZnS) [11].

Вместе с тем, спектры фотолюминесценции пленок CdS–ZnS демонстрируют непрерывное смещение полосы в интервале 1.4 – 2.4 эВ, сопровождающееся немонотонным изменением ее интенсивности. Максимальная интенсивность свечения наблюдается для эквимольного состава 50 мол. %. Помимо «основной» полосы, смещающейся согласно рис. 2а, существуют полосы излучения 520 и 830 нм. Они связаны с присутствием кислорода в сульфидах ZnS и CdS и не претерпевают смещения при изменении состава. Внедрение кислорода в процессе осаждения слоев связано не только с обычным воздействием окислительной атмосферы, в которой происходит рост слоя, но и с необходимостью компенсации структурных искажений [31]. Это, в свою очередь, способствует включению большего количества кислорода для пленок, приближающихся к эквимольному составу. Замечательно, что слои, полученные при высоких температурах (500 °С) и содержащие более 50–60 % ZnS, оказываются рентгеноаморфными. Есть основания

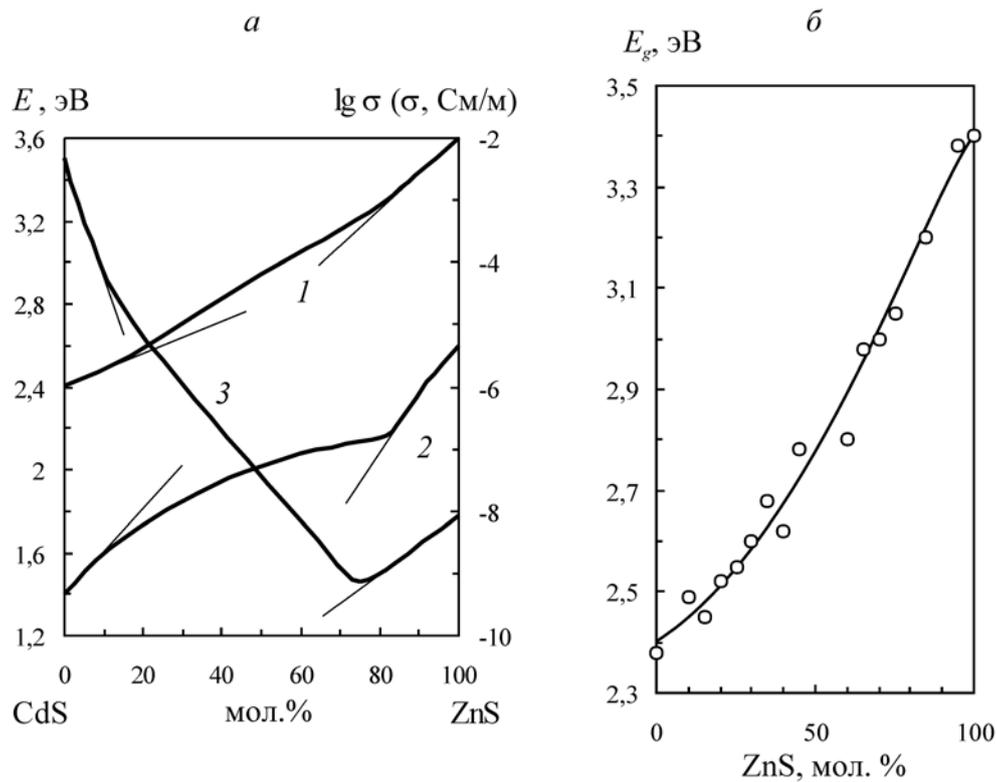


Рис. 2. Концентрационные зависимости оптической ширины запрещенной зоны (1), спектрального положения максимума люминесценции (2) и удельной электропроводности (3) пленок CdS – ZnS, осажденных из хлоридных (а) и ацетатных (б) координационных соединений

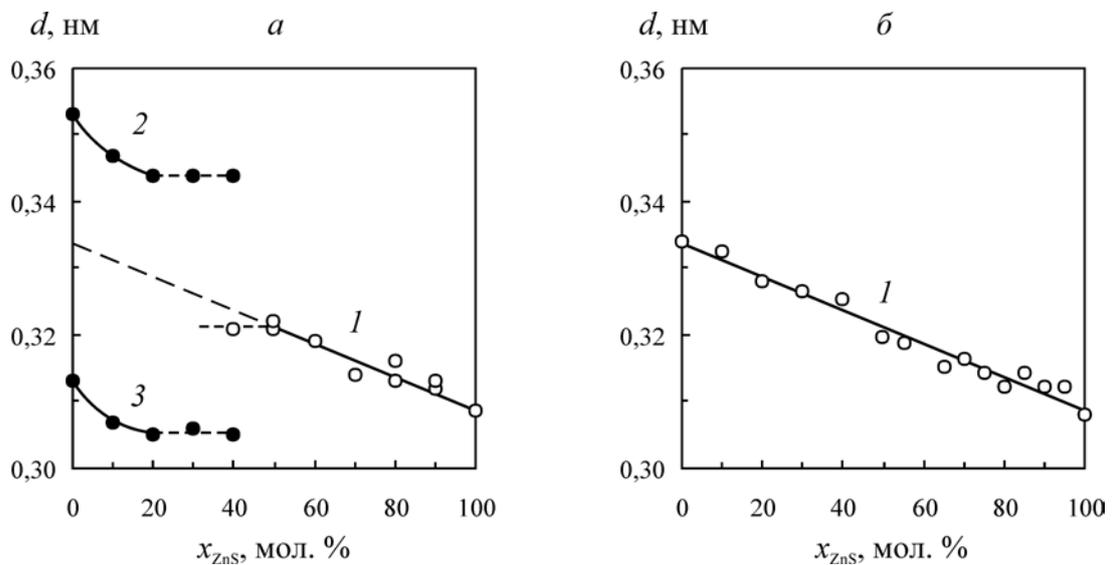


Рис. 3. Концентрационные зависимости межплоскостных расстояний для твердых растворов системы CdS – ZnS, осажденных хлоридных (а) и ацетатных (б) координационных соединений: 1 – рефлекс 111 для кубического твердого раствора; 2 – рефлекс 100 для гексагонального твердого раствора; 3 – рефлекс 101 для гексагонального твердого раствора [11]

полагать, что аморфизации способствуют включения фазы ZnO в условиях насыщения пленки кислородом. Спектральное положение полосы собственной фотопроводимости изменяется согласно изменению ширины запрещенной зоны.

Непрерывный ряд твердых растворов CdS – ZnS удается осадить в виде пленок при использовании координационных соединений, в результате термодиструкции которых выделяется кубическая сфалеритная модификация сульфида кадмия. В этой роли выступает, например, ацетатный комплекс $[Cd(thio)_2(ac)_2]$ [11]. Как видно из рис. 2б, характер зависимости ширины запрещенной зоны от состава меняется: зависимость приобретает гладкий вид без характерных изломов, которые говорили бы о достижении границ областей гомогенности и распаде твердого раствора. Межплоскостное расстояние d_{111} для этих пленок изменяется с составом непрерывно и линейно, отвечая закону Vegarda (рис. 3б). Пример системы CdS – ZnS важен тем, что показывает влияние координационных прекурсоров не только на полупроводниковые свойства, но и на полиморфные модификации сульфидов, способных существовать в нескольких кристаллических формах. Тем самым реализуются различные фазовые состояния и различная твердофазная растворимость в осаждаемых слоях.

5. Система CdS – Ga₂S₃

Растворимость сульфида кадмия в Ga₂S₃, обнаруженная по данным о концентрационных зависимостях оптической ширины запрещенной зоны, электропроводности σ и пикнометрической плотности ρ , оценивается в ~ 5 мол. % CdS. Наиболее надежные данные о протяженности области существования твердых растворов со стороны CdS получены из концентрационной зависимости плотности и межплоскостного расстояния d (рис. 4). Характер изменения этих параметров вблизи чистого CdS указывает на ограниченную растворимость в пределах 5 мол. % Ga₂S₃. Существование в пленках системы CdS–Ga₂S₃ описанного в литературе соединения CdGa₂S₄ не может быть достоверно установлено, несмотря на удовлетворительное совпадение некоторых характеристик пленок эквимольного состава с характеристиками этого соединения.

6. Система CdS – In₂S₃

В этой системе найдено химическое соединение CdIn₂S₄, имеющие структуру шпинели [32]. На существование этого соединения указывают также экстремумы, появляющиеся при 50 мол. % In₂S₃ на концентрационных зависимостях ширины запрещенной зоны и пикнометрической плотности пленок CdS–In₂S₃ (рис. 5).

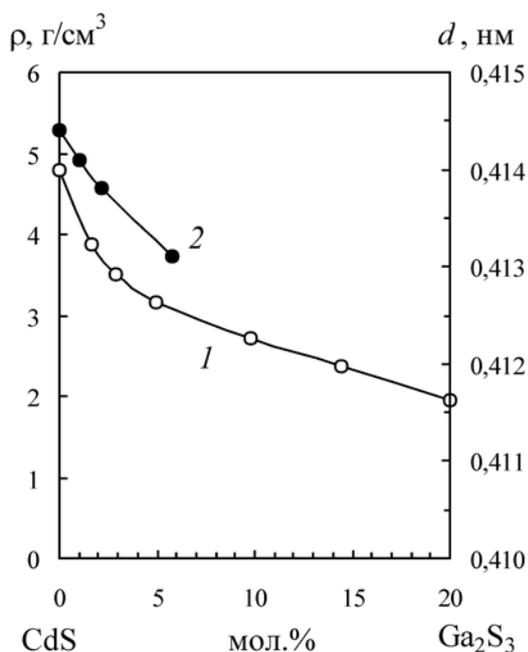


Рис. 4. Плотность (1) и параметр решетки (2) пленок CdS–Ga₂S₃

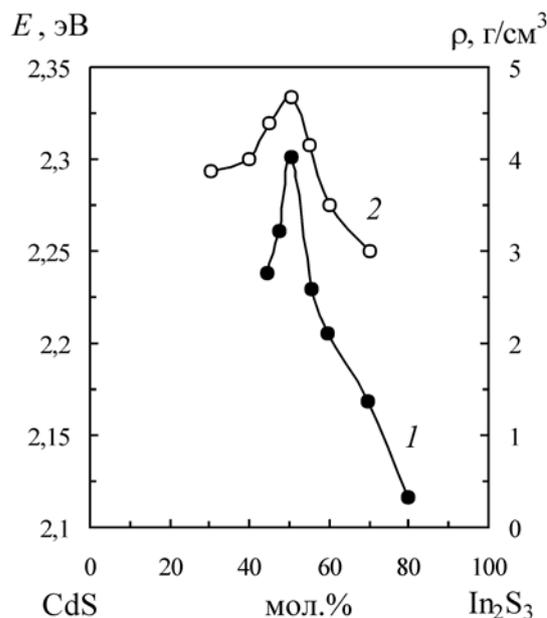


Рис. 5. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны (1) и плотности (2) пленок системы CdS – In₂S₃

Основные характеристики соединения $CdIn_2S_4$ даны в табл. 2.

Область существования твердых растворов со стороны сульфида индия по данным рентгенофазового анализа может достигать 45 мол. % CdS , тогда как со стороны сульфида кадмия она не превышает 2 мол. % In_2S_3 . Характерно поведение удельной электропроводности, имеющей резкий минимум вблизи 2.5 мол. % In_2S_3 (рис. 6), что определенно свидетельствует об образовании ограниченных твердых растворов.

Спектральное положение полос люминесценции не зависит от состава пленок $CdS - In_2S_3$ (рис. 7); по-видимому, центры излучательной рекомбинации, характерные для CdS , не претерпевают значительных изменений при изменении валового состава. Происходит лишь пере-

распределение интенсивностей, что можно связать как с изменением количества центров, так и с перераспределением рекомбинационных потоков с участием этих центров [33].

7. Системы $CdS-SnS$ и $CdS-SnS_2$

В отличие от солей меди (II) и железа (III), в растворах хлоридов олова (II) и (IV) и тиомочевинны не происходят окислительно-восстановительные процессы. Сохранение степени окисления олова позволяет получать слои сульфидов SnS и SnS_2 , прямо используя соответствующие хлориды для синтеза комплексов $[Sn(thio)_2Cl_2]$ и $[Sn(thio)_4]Cl_4$ в кислых (для подавления гидролиза) водных растворах. Нужно заметить, что того же приема – подкисления для подавления гидролиза, – требуют и другие металлы (Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+}).

Таблица 2. Некоторые свойства соединений $CdMe_2S_4$, осажденных в тонких слоях из растворов тиомочевинных координационных соединений

Сульфид	E_g , эВ	E_{pc} , эВ	E_{pl} , эВ	σ , См/м	ρ , г/см ³	Идентификация
$CdIn_2S_4$	2.3	2.3	1.53 1.70	$3 \cdot 10^{-2}$	4.7	РФА
$CdBi_2S_4$	1.4	2.1–1.5	–	$3.2 \cdot 10^{-1}$	7.0	РФА
$CdCr_2S_4$	2.1	–	–	$3.6 \cdot 10^{-3}$	4.1	РФА

Обозначения: E_g – ширина запрещенной зоны; E_{pc} – полоса фотопроводимости; E_{pl} – полоса фотолюминесценции; σ – удельная электропроводность; ρ – плотность.

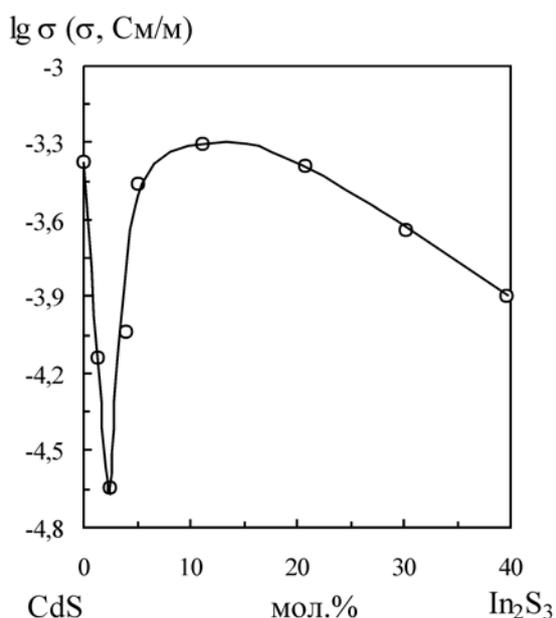


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности пленок $CdS - In_2S_3$ от состава со стороны CdS

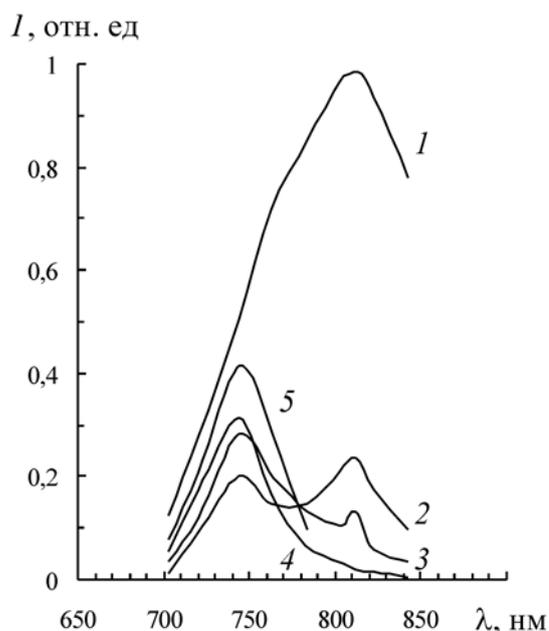


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции пленок системы $CdS - In_2S_3$: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 50; 4 – 90; 5 – 100 мол. % In_2S_3

Однако сильноокислая среда вредит образованию координационных соединений вследствие S-протонирования молекулы $SC(NH_2)_2$, конкурирующего с комплексообразованием. Поэтому для получения пленок «сульфид кадмия – сульфиды олова (II), (IV)» pH растворов постепенно увеличивали в соответствии с ростом содержания солей олова.

Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для пленок CdS–SnS обнаруживает резкие изменения вблизи составов 5 и 95 мол. % SnS. В тех же точках имеет экстремумы удельная электропроводность. Такое поведение свойств может свидетельствовать об образовании ограниченных твердых растворов. Действительно, рентгенофазовый анализ показал существование твердых растворов вблизи CdS и SnS с областями гомогенности не менее 5 мол. %. Фотопроводящие пленки можно получать вплоть до состава 70 мол. % сульфида олова. При этом максимум fotocувствительности заметно смещается в длинноволновую область от значения 515 нм, характерного для собственной фотопроводимости чистого CdS ($E_g = 2.4$ эВ).

Пленки системы CdS – SnS₂ интересны тем, что содержат широкозонные полупроводники с близкими значениями ширины запрещенной зоны ($E_{g(SnS_2)} = 2.2$ эВ), обладающие fotocувствительностью в видимой части спектра. Несмотря на гетерофазность смешанных пленок, удается получать образцы с непрерывно смещающимся краем поглощения за счет наложения спектров отдельных фаз (рис. 8). Резкая зависимость положения края от состава вблизи чистых компонентов позволяет говорить о растворимости последних. На это указывает также строение спектров поглощения, которые имеют вид $h\nu\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$ для составов в области 0–10 мол. % SnS₂ и $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{3/2}$ – в области 95–100 мол. % SnS₂. Первое характеризует сульфид кадмия (прямой разрешенный переход), второе – сульфид олова (непрямой разрешенный переход $\Gamma \rightarrow L$).

Концентрационная зависимость точки максимума fotocувствительности E_{pc} коррелирует с зависимостью ширины запрещенной зоны в областях растворимости сульфидов (рис. 8). При этом добавки олова (IV), подобно другим гетеровалентным примесям (Bi), приводят к коротковолновому смещению полосы fotocувствительности сульфида кадмия. Изменение E_{pc} в районе эквимолярного состава может говорить о широкой области гомогенности промежуточной фазы

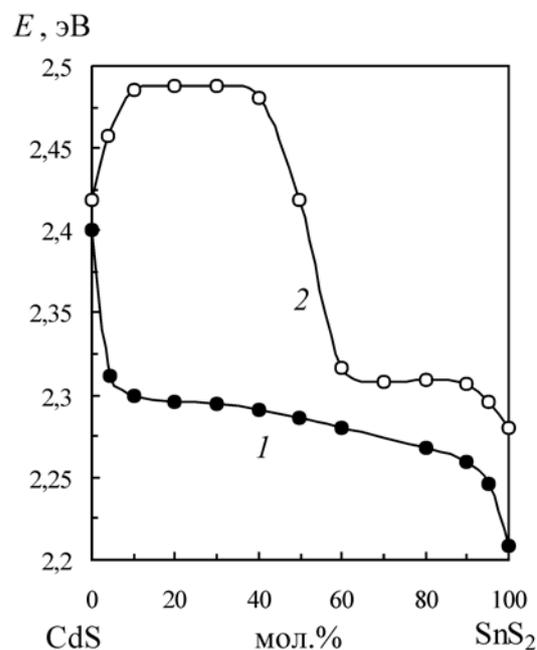


Рис. 8. Зависимости наблюдаемой оптической ширины запрещенной зоны (1) и спектрального положения максимума fotocувствительности (2) пленок CdS – SnS₂ от состава

бертоллидного типа, однако рентгенофазовый анализ не показал однозначно присутствия в пленках CdS–SnS₂ химических соединений. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

8. Система CdS–Bi₂S₃

Анализ картины рентгеновской дифракции позволил установить в пленках системы CdS – Bi₂S₃ существование соединения CdBi₂S₄ [34], свойства которого приведены в табл. 2. Предполагается, что растворение сульфида кадмия в сульфиде висмута происходит путем внедрения атомов кадмия в межленточное пространство структуры Bi₂S₃. Вместе с тем, со стороны сульфида кадмия наиболее вероятен механизм замещения узлов кадмия атомами висмута. Области существования твердых растворов по результатам рентгенофазового анализа и косвенных методов определены значениями 1 мол. % Bi₂S₃ со стороны CdS и 5 мол. % CdS со стороны Bi₂S₃.

Образование единственного соединения в системе CdS – Bi₂S₃ подтверждается существованием максимумов на концентрационных зависимостях свойств в точках, отвечающих составу CdBi₂S₄ (рис. 9). В этом случае экстремальное поведение электропроводности является информативным в плане идентификации химическо-

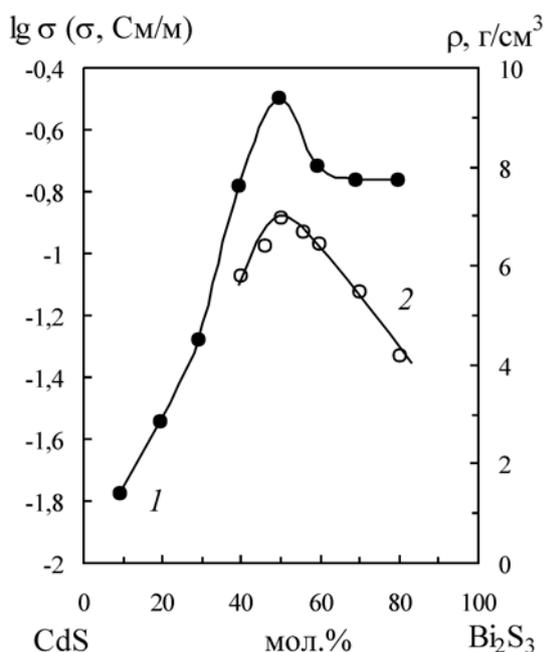


Рис. 9. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (1) и плотности (2) пленок системы CdS – Bi_2S_3

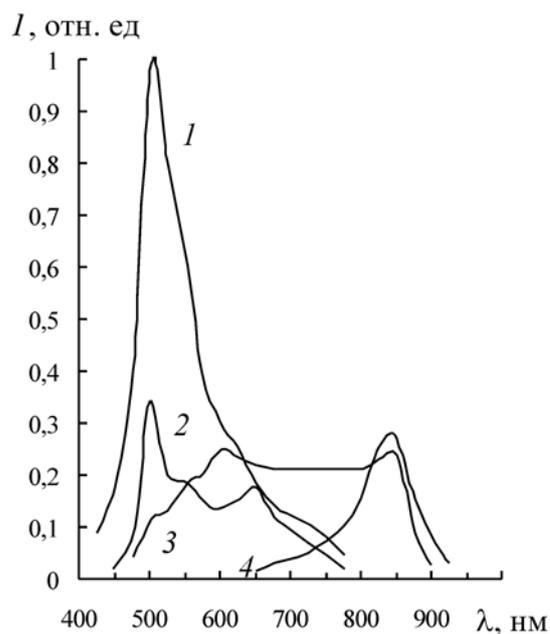


Рис. 10. Спектры фотопроводимости пленок системы CdS – Bi_2S_3 : 1 – 0; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 100 мол. % Bi_2S_3

го соединения, поскольку «дублируется» особенностями прочих свойств и данными рентгенофазового анализа.

Монотонная зависимость оптической ширины запрещенной зоны может быть связана с тем, что положение края фундаментального поглощения определяется наиболее узкозонным полупроводником, особенно в случае заметного различия запрещенных зон. Можно сказать, что наиболее узкозонный материал «маскирует» оптические свойства пленки в целом. Замечательно, что этого не происходит, например, в случае плёнок CdS – In_2S_3 , поскольку оба сульфида, составляющие плёнку, имеют очень близкие значения ширины запрещенной зоны.

Фоточувствительность слоев CdS – Bi_2S_3 эквимолярного состава демонстрирует резкие отличия от фоточувствительных пленок других сплавов. Спектральное распределение фоточувствительности характеризуется в этом случае протяженной полосой (рис. 10), по-видимому, имеющей сложную структуру и состоящей из нескольких неразрешенных полос, принадлежащих соединению CdBi_2S_4 .

9. Система CdS– Cr_2S_3

Твердофазные взаимодействия в тонких пленках системы CdS – Cr_2S_3 аналогичны рассмо-

тренным взаимодействиям в пленках CdS– Bi_2S_3 [35]. Это, прежде всего, относится к существованию соединения состава CdCr_2S_4 (табл. 2). Обращает на себя внимание аналогичное поведение зависимостей свойств пленок от состава, включающих экспериментальные точки для состава, соответствующего соединению (рис. 11). Не содержащая особенностей концентрационная зависимость оптической ширины запрещенной зоны находит объяснение в том, что узкозонный сульфид хрома обеспечивает основное поглощение гетерофазной пленкой.

По всей видимости, введение сульфида хрома создает центры безызлучательной рекомбинации, достаточно эффективные и существенно снижающие время жизни неравновесных носителей. Действительно, с увеличением содержания Cr_2S_3 наблюдается очень резкое падение интенсивности ближней ИК-люминесценции CdS, с одной стороны, и существенное падение фотоотклика – с другой. Влияние кислорода, включающегося в структуру пленки и снимающего искажение кристаллических решеток, сказывается в смещении максимума фоточувствительности в коротковолновую область. Очевидно, этот эффект связан с увеличением ионности связи при взаимодействии твердых компонентов пленки с кислородом. Тем не менее, наряду с описанным

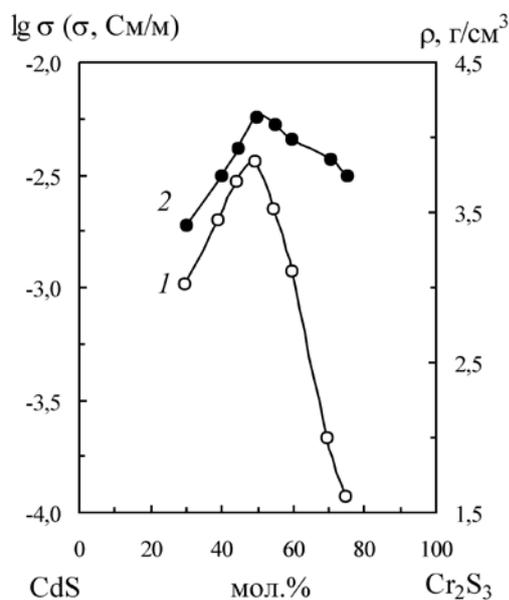


Рис. 11. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (1) и плотности (2) пленок системы CdS – Cr₂S₃

падением интенсивности, можно заметить смещение полосы люминесценции в ближней ИК-области, указывающее на растворимость сульфида хрома в сульфиде кадмия.

10. Система CdS–FeS₂

Как отмечено выше, в растворах солей железа (III) в присутствии тиомочевины происходит частичное восстановление Fe³⁺ до состояния окисления Fe²⁺. Этот процесс приводит к осаждению сульфидов железа FeS и FeS₂ в зависимости от состава исходного раствора и температуры подложки. Найдены условия (температура подложки 300 °С, четырех- и более кратный избыток тиомочевины по отношению к соли железа (FeCl₃)), при которых выделяется фаза пирита FeS₂, достаточно совершенная по структуре, оптическим и электрическим свойствам.

В системе CdS – FeS₂ не отмечается заметная растворимость ни со стороны CdS, ни со стороны FeS₂. Интенсивность люминесценции, характерной для сульфида кадмия, резко падает уже при малых добавках железа. В отличие от добавок Cr³⁺, в спектрах люминесценции не наблюдается никакого смещения полос.

Концентрационная зависимость удельной электропроводности пленок, имеющая выраженный максимум при соотношении компонен-

тов CdS : FeS₂ = 1 : 2, по-видимому, не может однозначно свидетельствовать о наличии соединения по причинам, рассмотренным выше (система CdS – Ag₂S). Результаты рентгенофазового анализа с большей достоверностью позволяют утверждать, что соединений в системе CdS – FeS₂ не образуется. Таким образом, система CdS – FeS₂ доставляет пример практически полного отсутствия взаимодействия между компонентами.

11. Заключение

Возможность получения твердых растворов и химических соединений сульфидов непосредственно в процессе напыления значительно обогащает метод ПА. Исследованные системы демонстрируют практически все типы взаимодействия, при этом образование соединений с сульфидом кадмия характерно для сульфидов Me₂S₃ металлов III, V, VI групп. Образование твердых растворов с CdS устанавливается практически во всех системах, хотя взаимная растворимость мала для сульфидов металлов I (Ag) и VIII (Fe) групп. Наибольшая протяженность области твердых растворов наблюдается в системе CdS – In₂S₃, где растворимость сульфида кадмия в In₂S₃ достигает значения 45 мол. %.

Таким образом, удается варьировать свойства пленок, используя особенности твердофазных взаимодействий сульфидов. На примере фотолюминесценции слоев на основе CdS можно видеть пути управления определенным свойством (табл. 3). Здесь имеются возможности как для активации люминесценции и смещения полос, так и для изменения интенсивностей полос без изменения их спектрального положения.

При интерпретации механизма формирования твердых растворов и соединений сульфидов следует учитывать, что в растворах с различными комплексообразователями не зафиксировано многоядерных тиомочевинных комплексов с разнородными ядрами. Это свидетельствует о независимом существовании комплексов в растворе, однако, предполагать их независимое термическое разложение в условиях метода ПА нельзя. Условия, при которых осаждаются пленки, не предполагают непосредственного твердофазного взаимодействия выделяющихся сульфидов с образованием твердых растворов и химических соединений. Нижний предел температур осаждения определяется температурой разложения наиболее термически устойчивого ТКС и не превышает 250 °С. Коэффициенты диффузии в твердом теле при этих температу-

Таблица 3. Характер спектров фотолюминесценции пленок систем CdS–Me_mS_n

Активация люминесценции сульфида кадмия малыми добавками металла-активатора	CdS – Cu _{2-x} S, CdS – MnS
Непрерывное смещение полосы во всей области составов 0 – 100 мол. %	CdS – ZnS
Непрерывное смещение полосы, вероятно, в пределах ограниченной области растворимости	CdS – Cr ₂ S ₃
Две полосы люминесценции с переменным отношением интенсивностей	CdS – In ₂ S ₃
«Гашение» люминесценции	CdS – Cr ₂ S ₃ , CdS – FeS ₂

рах низки. Если бы сульфиды металлов выделялись при термической деструкции комплексов независимо, то твердофазные взаимодействия большинства сульфидов не могли бы реализовываться. Следовательно, взаимодействие происходит в момент термодеструкции комплексных соединений непосредственно на подложке за счет освобожденных валентных возможностей их структурных фрагментов.

Заявленный вклад авторов

Семенов В. Н. – научное руководство, концепция исследования, проведение исследования и развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

Наумов А. В. – концепция исследования, проведение исследования и развитие методологии, написание текста, итоговые выводы.

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.

Список литературы

1. Угай Я. А. *Введение в химию полупроводников*. М.: Высшая школа; 1965. 339 с.

2. Наумов А. В., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов. *Химическая промышленность*. 2003;80(2): 17–26. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712470>

3. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Левин М. Н. Гетероструктуры Cd_xZn_{1-x}S/Cu₂S для наземных фотоэлектрических преобразователей, сформированные из тиокарбамидных комплексов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2002;4(1): 55–58. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23713361>

4. Сергеева А. В., Наумов А. В., Семенов В. Н., Соколов Ю. В. Фазовый состав и микроструктура пленок In₃S₄ и CuInS₂, осажденных на кремнии

методом пиролиза аэрозоля. *Неорганические материалы*. 2007;43(10): 1170–1174. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9550619>

5. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. Структура и спектры отражения пленок In_{3-x}S₄(111)/mono-Si и In_{3-x}S₄(111)/SiO₂/mono-Si. *Неорганические материалы*. 2015;51(12): 1299–1306. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15110068>

6. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. Ориентированные пленки In_{3-x}S₄ на поверхности (100) монокристаллов Si, GaAs, InP. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 570–577. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060124>

7. Воробьев-Десятковский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Сибирская В. В. Соединения тиомочевинны и ее комплексов с солями металлов. *Координационная химия*. 1985;11(10): 1299 – 1328.

8. Харитонов Ю. Я., Брега В. Д., Аблов А. В. ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной. *Журнал неорганической химии*. 1974;19(8): 2166–2168.

9. Dutault F., Lahaye J. Formation de sulfure de cadmium a partir d'une solution aqueuse de thiouree et de chlorure de cadmium. *Bulletin de la Société chimique de France*. 1980;1(5): 236 – 240.

10. Наумов А. В., Нечаев И. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. Строение и свойства тиокарбамидных комплексов кадмия и цинка по данным квантово-химического расчета. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(6): 922–925. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43804229>

11. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Нечаев И. В. Тиокарбамидные координационные соединения в процессах синтеза твердых растворов Cd_{1-x}Zn_xS. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(4): 666–672. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16311475>

12. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Исследование взаимодействия солей кадмия с тиомочевинной при получении пленок сульфида кадмия. *Журнал прикладной химии*. 1988;(11): 2409 – 2414. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712458>

13. Семенов В. Н., Власенко Н. В. Процессы комплексообразования в системах тиомочевина – кадмиевая соль кислородсодержащей кислоты. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(4): 929–933. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28931801>
14. Наумов А. В., Семенов В. Н., Гончаров Е. Г. Свойства пленок CdS, полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной. *Неорганические материалы*. 2001;37(6): 647–652. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28943406>
15. Наумов А. В., Метелева Ю. В., Сермакашева Н. Л., Семенов В. Н., Новиков Г. Ф. Люминесценция и СВЧ-фотопроводимость сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2002;69(1): 104–108. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9162214>
16. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Влияние комплексообразования на получение пленок сульфида меди из водного раствора тиомочевинной и хлорида меди пульверизацией. *Журнал неорганической химии*. 1981;26(1): 271 – 273. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28887544>
17. Гажо Я. Взаимное влияние лигандов, структура и свойства комплексов меди (II). *Журнал неорганической химии*. 1977;22(11): 2936 – 2944.
18. Семенов В. Н., Наумов А. В. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди (II) и тиомочевинны. *Журнал неорганической химии*. 2001;46(3): 427–431. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28955884>
19. Семенов В. Н., Сушкова Т. П., Ключев В. Г. Люминесцентные свойства пленок CdS, легированного медью, полученных распылением растворов на нагретую подложку. *Неорганические материалы*. 1993;29(3): 323–326. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712453>
20. Семенов В. Н., Ключев В. Г., Кушнир М. А. Спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных комплексов кадмия на нагретую подложку. *Журнал прикладной спектроскопии*. 1993;59(1–2): 114–119. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23319124>
21. Лукин А. Н., Самофалова Т. В., Семенов В. Н., Наумов А. В. Люминесценция, фотопроводимость и оптические свойства пленок $Cd_xZn_{1-x}S$. *Известия вузов. Физика*. 2011;(2/2): 211–215. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17394968>
22. Макурин Ю. Н., Желонкин Н. А. Зарядовое состояние и механизм термолиза тиомочевинного комплекса кадмия. *Неорганические материалы*. 1994;30(2): 279 – 280.
23. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Исследование термического разложения дихлордидиомочевинакадмия. *Журнал общей химии*. 1986;56(9): 1945 – 1950. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28890314>
24. Семенов В. Н., Наумов А. В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия. *Журнал общей химии*. 2001;71(4): 533–537. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712454>
25. Наумов А. В., Семенов В. Н., Лукин А. Н., Гончаров Е. Г. Фазовый состав пленок сульфидов меди, полученных из координационных соединений меди с тиомочевинной. *Неорганические материалы*. 2002;38(3): 343–346. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28943324>
26. Семенов В. Н., Золотухина Л. А. Физические свойства тонких пленок системы CdS–Cu₂S. *Неорганические материалы*. 1992;28(7): 1370–1373. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28931821>
27. Burcus I., Zet Gh., Ghreghei M. Studies on the Realization of CdS and Cu_xS Thin photoconductor films by liquid phase reaction method. *Bull. Inst. Politechn. Iasi. Sec. 1*. 1983;29(1–4): 79–86.
28. Семенов В. Н., Сушкова Т. П., Ключев В. Г. Фотолюминесцентные свойства легированных пленок $Cd_xZn_{1-x}S$. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1994(7): 60–64. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23725261>
29. Ключев В. Г., Семенов В. Н., Кустов А. И. Фотоактивность тонкопленочных твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2001(4): 101–103. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23723780>
30. Метелева Ю. В., Семенов В. Н., Ключев В. Г., Семерек С. А. Люминесцентные свойства дефектов в поликристаллических пленках $Cd_xZn_{1-x}S$, полученных из координационных соединений тиомочевинны. *Неорганические материалы*. 2001;37(12): 1435–1438. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23712466>
31. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. М.: Наука; 1987. 200 с.
32. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Лукин А. Н. Физические свойства тонких пленок системы CdS–In₂S₃. *Неорганические материалы*. 2000;36(2): 160–163. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28948509>
33. Фок М. В. *Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров*. М.: Наука; 1964. 284 с.
34. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Лукин А. Н. Твердофазное взаимодействие в тонких пленках системы CdS–Bi₂S₃. *Неорганические материалы*.

2000;36(12): 1424–1427. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28948828>

35. Семенов В. Н., Остапенко О. В., Ключев В. Г. Получение и свойства пленок системы CdS–Cr₂S₃. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2000(4): 37–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28925164>

Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической

химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Наумов Александр Владимирович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: aither@bk.ru. ORCID ID: 0000-0002-1313-8573.

Поступила в редакцию 17.06.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.