

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.815+546.221.1+544.344.015.22+544.72.05

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
СТРУКТУР  $Cd_xPb_{1-x}S/Cd_yS$  ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

© 2023 г. А. Д. Селянина<sup>а, \*</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>а, b</sup>, В. И. Воронин<sup>с</sup>, И. А. Анохина<sup>д</sup>, В. Ф. Марков<sup>а, b</sup>

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

<sup>b</sup>Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,  
ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>с</sup>Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>д</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

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

Поступила в редакцию 23.07.2022 г.

После доработки 26.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Химическим осаждением получены тонкие пленки твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.094$ ) кубической структуры  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, элементного EDX-анализа и КР-спектроскопии. Показано, что при достижении некоторой критической концентрации сульфата кадмия в реакционной смеси (0.1 моль/л) пленки формируются с участием двух самостоятельных фаз: твердого раствора замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  и гексагонального сульфида кадмия  $Cd_yS$  со структурой  $B4$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3mc$ ). Предложенный метод и условия синтеза эффективны для получения гетероструктур в системе  $CdS-PbS$  при осаждении в одну стадию.

**Ключевые слова:** твердые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , сульфид кадмия, кристаллическая структура, топология, КР-спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601213, **EDN:** GVVQAAE

## ВВЕДЕНИЕ

Пленки твердых растворов замещения в системе  $PbS-CdS$  широко востребованы как фоточувствительные соединения в видимом и ближнем ИК-диапазоне [1, 2] с варьируемой шириной запрещенной зоны в пределах 0.4–2.42 эВ [3, 5], благодаря чему они нашли применение в фотодетекторах [1, 2], солнечных и фотохимических элементах [4, 6, 7], в качестве химических сенсоров [8] и др. Метод химического осаждения из водных растворов за счет своей коллоидно-химической природы и неравновесных низкотемпературных условий проведения является одним из немногих, позволяющих получать сильно пересыщенные твердые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Так, по данным [9, 10], содержание кадмия ( $x$ ) в составе твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных химическим осаждением при 353 К, по сравнению с фазовой диаграммой системы  $CdS-PbS$  [11] на три–четыре порядка превышает равновесную концентрацию.

Существует несколько возможных причин формирования неравновесных многокомпонентных структур в системе  $CdS-PbS$  при гидрохимическом синтезе, одной из которых является возникновение размерных эффектов вследствие возрастания вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы [12, 13]. Несмотря на достаточно большое число исследований, посвященных синтезу и свойствам твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ , а также кинетике их осаждения [14], некоторые аспекты формирования данных структур остаются неясными. Например, при некоторых концентрационных условиях по солям кадмия и свинца в реакционной смеси наряду с твердым раствором замещения происходит дополнительное осаждение фазы сульфида кадмия [6, 9, 10, 15]. Можно предположить, что существует некоторое критическое соотношение концентраций солей свинца и кадмия в системе, при котором создаются условия зарождения и формирования индивидуальной фазы  $CdS$ .

Цель настоящей работы – исследование условий фазообразования в системе CdS–PbS при химическом осаждении пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки в системе CdS–PbS синтезировали химическим осаждением на кварцевых подложках из водных растворов, содержащих 0.04 моль/л ацетата свинца ( $Pb(CH_3COO)_2$ ), 0.30 моль/л цитрата натрия ( $Na_3C_6H_5O_7$ ), 4.5 моль/л гидроксида аммония ( $NH_4OH$ ) и 0.58 моль/л тиоуреины ( $(NH_2)_2CS$ ). Концентрацию сульфата кадмия ( $CdSO_4$ ) в реакционной смеси варьировали в интервале от 0.02 до 0.10 моль/л. Продолжительность синтеза составляла 120 мин при температуре 353 К.

Кристаллическую структуру синтезированных пленок изучали на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 с детектором PIXcel<sup>3D</sup> в  $CuK_\alpha$ -излучении в интервале углов  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$  и экспозицией 10 с в точке. Уточнение структурных характеристик пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда [16, 17] с использованием программы Fullprof [18]. Были также проведены расчеты внутренних микродеформаций, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в изотропном и анизотропном вариантах, основанные на экстраполяционном уравнении Уильямсона–Холла [19]:

$$\beta \times \cos \theta = 0.9\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta, \quad (1)$$

где  $D$  – средний размер ОКР, принимаемый за средний размер частиц,  $\beta$  – полуширина рефлекса в радианах,  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения,  $\epsilon = \Delta d/d$  – деформация,  $d$  – межплоскостное расстояние.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью растровых электронных микроскопов FEI Helios G4 CX при энергии электронного пучка 5 кэВ и JEOL JSM-5900 LV с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250.

Для получения АСМ-изображений поверхности использовали сканирующий зондовый микроскоп Ntegra Aura (НТ-МДТ, Россия) с зондом NSG01 (НТ-МДТ, Россия), радиус закругления которого не более 20 нм. Сканирование поверхности производили с разрешением не менее  $512 \times 512$  точек при строчной частоте развертки 1 Гц. Количественную обработку АСМ-изображений поверхности пленок выполняли с помощью программного продукта Gwyddion-2.55.

Спектры комбинационного рассеяния пленочных образцов PbS и твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$

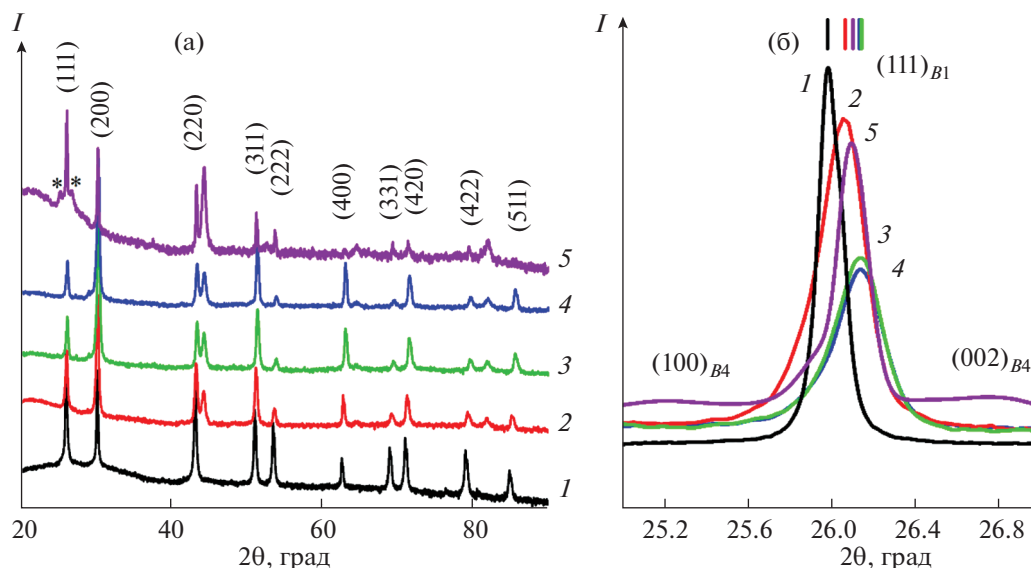
записывали при комнатной температуре на Рамановском спектрометре Renishaw-1000 ( $\lambda = 514.5$  нм) в области частот колебаний кристаллической решетки исследуемых соединений от 100 до  $1000 \text{ см}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Набор дифракционных отражений, присутствующих на рентгенограммах пленок, полученных на основе сульфидов свинца и кадмия (рис. 1а), соответствует кубической гранцентрированной решетке  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Доказательством образования твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  служит смещение дифракционных отражений в область больших углов  $2\theta$ , показанное на примере фрагмента рентгенограмм с рефлексом  $(111)_{B1}$  (рис. 1б). Стоит обратить внимание, что на рентгенограмме пленочного образца, синтезированного из реактора с 0.10 моль/л  $CdSO_4$ , обнаружены рефлексы при  $2\theta = \sim 25^\circ$  и  $26.8^\circ$  (обозначены символом \*), которые соответствуют гексагональной фазе  $B4$  CdS (пр. гр.  $P6_3mc$ ). Количественный анализ рентгенограмм позволил обнаружить уменьшение периода кристаллической решетки  $a_{B1}$  от 0.59353 нм (пленка PbS, полученная без добавки соли кадмия) до 0.59080, 0.58902, 0.58913 и 0.58986 нм (табл. 1). Согласно оценкам, сделанным с помощью минимизации рентгенограмм с учетом периодов кубических решеток  $B1$  сульфидов PbS ( $a = 0.59353$  нм) и CdS ( $a = 0.546$  нм) [20–22], с использованием правила Вегарда был рассчитан состав синтезированных пленок твердых растворов  $Cd_{0.061}Pb_{0.939}S$ ,  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$ ,  $Cd_{0.092}Pb_{0.908}S$ ,  $Cd_{0.076}Pb_{0.924}S$ . Сравнивая состав обсуждаемых пленок с фазовой диаграммой системы CdS–PbS, можно говорить об их пересыщенном состоянии. Параметры элементарной ячейки гексагонального сульфида кадмия  $Cd_yS$ , входящего в состав пленки, полученной при содержании 0.10 моль/л  $CdSO_4$ , составили:  $a = 0.4048$  нм,  $c = 0.6581$  нм.

Еще одной особенностью полученных рентгенограмм является преимущественная ориентация кристаллитов твердых растворах  $Cd_xPb_{1-x}S$  в направлении  $(200)_{B1}$ , сохраняемая для пленок, синтезированных из реакционной ванны при содержании соли кадмия от 0.02 до 0.08 моль/л. Их текстурированность  $T_{(200)}$  растет от 46.5 до 61.3% с повышением концентрации соли кадмия в реакторе. При концентрации соли кадмия в реакционной ванне 0.10 моль/л создаются условия роста частично упорядоченных зерен ( $\sim 36\%$ ) в пленке твердого раствора  $Cd_{0.076}Pb_{0.924}S$  с преимущественной ориентацией  $(111)_{B1}$  и происходит образование дополнительной фазы  $Cd_yS$ .

На рис. 1б показаны профили рефлекса  $(111)_{B1}$  обсуждаемых слоев. На них отчетливо наблюда-



**Рис. 1.** Рентгенограммы пленок PbS (I) и твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , полученных из реакционных ванн, содержащих 0.02 (2), 0.06 (3), 0.08 (4) и 0.10 моль/л  $\text{CdSO}_4$  (5). Символом (\*) отмечены рефлексы гексагональной фазы CdS (а). Приведено также смещение рефлексов грани  $(111)_{B1}$  в область больших углов  $2\theta$  (б).

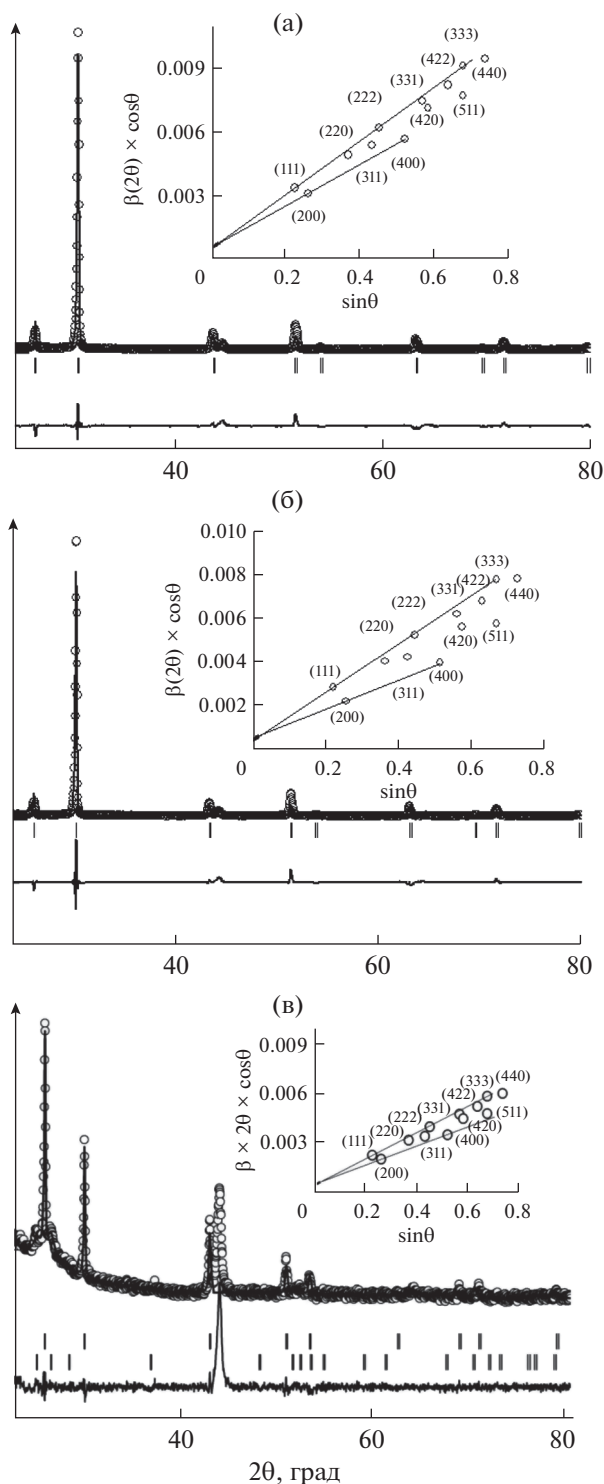
ется уширение дифракционных отражений, причиной которого могут являться малый размер зерен и наличие микронапряжений. Разделение размерного и деформационного вклада в уширение рефлексов, включающего оценку среднего размера ОКР, принимаемого в первом приближении как средний размер зерен ( $D$ ), и внутренних микронапряжений, выполнено экстраполяционным методом Уильямсона–Холла [19] по зависимости  $\beta(2\theta) \cos\theta = f(\sin\theta)$ , приведенной на вставках к рис. 2. Средний размер зерен  $D$  получен экстраполяцией этой зависимости на значение  $\sin\theta = 0$ , ее наклон свидетельствует о внутренних микронапряжениях, а разброс от средней линии связан с анизотропией микронапряжений вдоль различных кристаллографических плоскостей.

Оцененная величина внутренних микронапряжений ( $\Delta d/d$ ) и размер областей когерентного рассеяния ( $D$ ) в пленках, полученных из реакционных смесей, содержащих 0.02–0.08 моль/л соли кадмия, имеют асимбатный характер. Минимальным микронапряжениям ( $34.0 \times 10^{-4}$ ) в пленке  $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$ , осажденной при концентрации 0.06 моль/л  $\text{CdSO}_4$ , соответствует максимальный средний размер зерен (813 нм). Далее система, стремясь сохранить линейный характер образования и роста тонкопленочного слоя с повышением концентрации сульфата кадмия в реакторе до 0.08 моль/л, выступила кооперативно. В частности, в пленке твердого раствора  $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ , с одной стороны, произошло уменьшение среднего размера зерен до 690 нм, а с другой – повышение микронапряжений до  $41.4 \times 10^{-4}$ . Эти

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки, текстурированность ( $T_{(200)}$  и  $T_{(111)}$ ), величина микродеформаций ( $\Delta d/d$ ), размер ОКР ( $D$ ) пленок в системе CdS–PbS, полученных при различном содержании соли кадмия в реакционной смеси

[ $\text{CdSO}_4$ ], моль/л	0.02	0.06	0.08	0.10*	
				B1	B4
Параметры решетки, нм	0.59080	0.58902	0.58913	0.58986	$a = 0.4048$ $c = 0.6581$
$T_{(200)}$ , %	46.5	59.9	61.3	—	—
$T_{(111)}$ , %	—	—	—	36.6	—
$\langle \Delta d/d \rangle \times 10^{-4}$	41.0	34.0	41.4	27.8	—
$D$ , нм	375	813	690	312	7.5

\*Двухфазная пленка, содержащая  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$  (B1) и  $\text{Cd}_3\text{S}$  (B4).



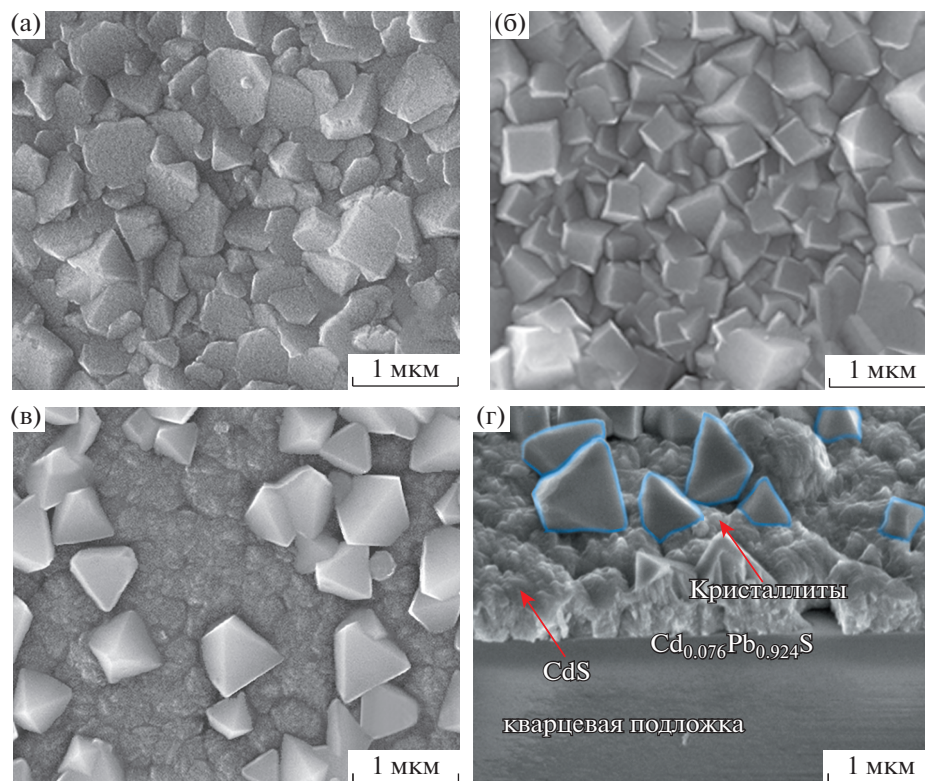
**Рис. 2.** Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленок  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$  (а),  $Cd_{0.092}Pb_{0.908}S$  (б) и  $Cd_{0.076}Pb_{0.924}S/Cd_3S_2$  (в), осажденных на кварцевые подложки из реакционных смесей, содержащих 0.06, 0.08 и 0.10 моль/л  $CdSO_4$  соответственно. Нижняя линия — разность между экспериментом и расчетом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы  $B1$  (а, б, верхние на в) и гексагональной фазы  $B4$  (нижние на в). На вставках приведена зависимость  $\beta(2\theta)\cos\theta$  от  $\sin\theta$ .

условия в процессе фазообразования можно назвать предкритическими, а концентрацию соли кадмия предельной. При превышении этой концентрации  $CdSO_4$  в реакционной смеси характер изменения содержания кадмия ( $x$ ) в структуре  $Cd_xPb_{1-x}S$  качественно меняется, не позволяя системе развиваться линейно. Об этом свидетельствует снижение содержания кадмия в составе твердого раствора замещения до  $x = 0.076$ , уменьшение микронапряжений в кристаллической решетке до  $27.8 \times 10^{-4}$  и образование собственной фазы гексагонального  $Cd_3S_2$  при дальнейшем повышении концентрации соли кадмия в растворе до 0.10 моль/л, т.е. происходит формирование нового динамического состояния — диссипативной структуры [23]. Это обусловлено, учитывая конкурентный характер взаимодействия ионов свинца и кадмия с серой  $S^{2-}$ , стремлением системы к наиболее термодинамически выгодному состоянию, т.е. к минимуму свободной энергии Гиббса.

Теория диссипативной самоорганизации основывается на случайном поведении системы в критической точке и, следовательно, предполагает эволюцию морфологии и топологии как тонкопленочных слоев, так и возникающих структур. Эволюцию микроизображений пленок  $Cd_{0.094}Pb_{0.906}S$  (а),  $Cd_{0.092}Pb_{0.908}S$  (б),  $Cd_{0.076}Pb_{0.924}S/Cd_3S_2$  (в) иллюстрирует рис. 3.

Синтезированная с использованием 0.06 моль/л  $CdSO_4$  пленка состоит из плотно прилегающих друг к другу кристаллитов размерами 400–800 нм различной формы с нарушенной огранкой. С увеличением концентрации соли кадмия в реакторе до 0.08 моль/л происходит восстановление кубической формы кристаллитов, характерной для  $PbS$ . Они становятся более однородными по размерам (средняя длина ребра  $\sim 500$  нм) и приобретают четкую огранку. На микроизображении пленки, полученной из ванны с исходной концентрацией соли кадмия 0.10 моль/л, обнаружены две фазы: глобульные образования размерами 300–500 нм, характерные для  $CdS$  [24], и полиэдрические кристаллиты (500–900 нм) твердого раствора  $Cd_{0.076}Pb_{0.924}S$  с преимущественной ориентацией плоскостью  $(111)_{B1}$ . Рис. 3г демонстрирует микроизображение этой пленки в разрезе. Как видно из рисунка, на подложке из кварцевого стекла расположены глобульные образования, на которых наблюдаются хорошо ограненные микрокристаллиты.

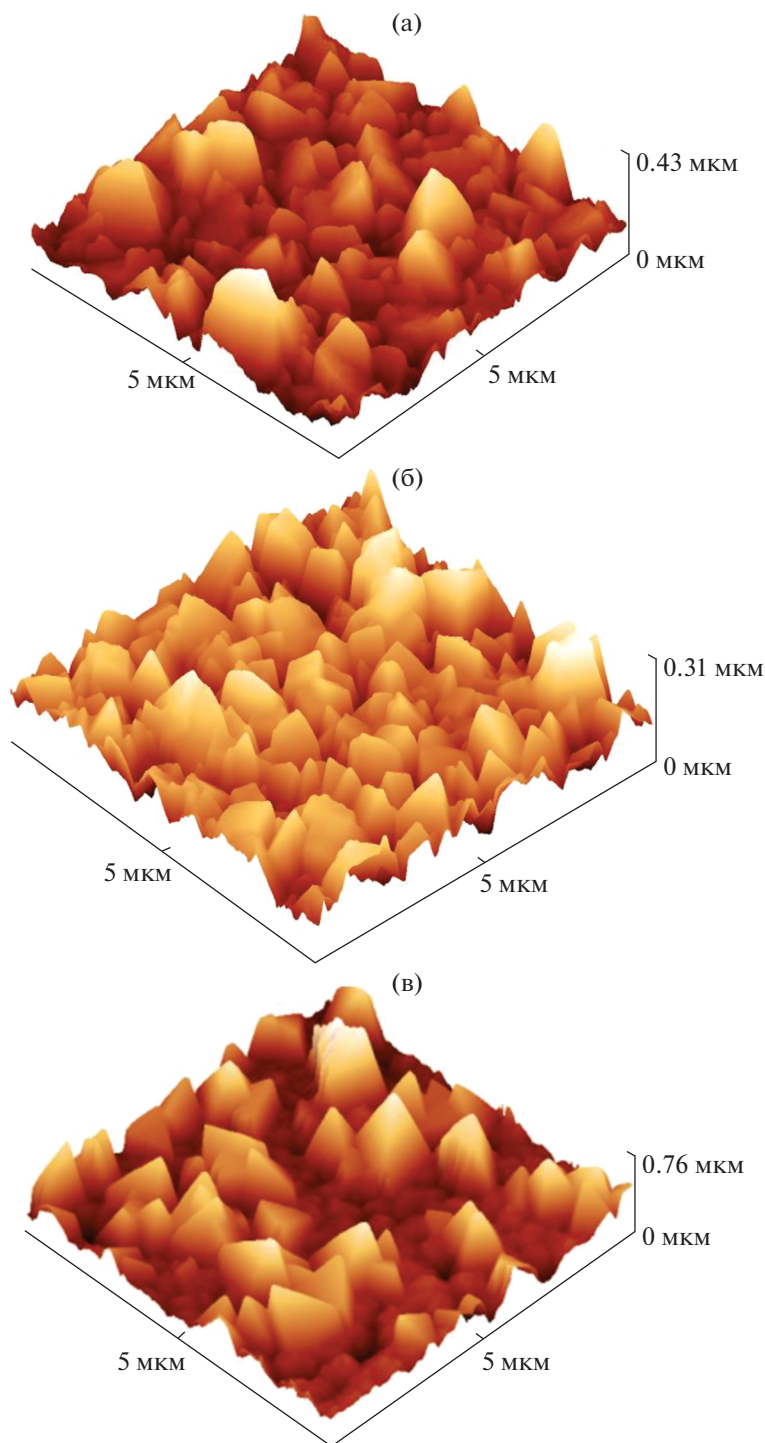
Данные локального EDX-анализа подтверждают наличие двух фаз, состоящих из кристаллитов, содержащих в среднем 41.8 ат. %  $Pb$ , 7.5 ат. %  $Cd$  и 50.7 ат. %  $S$ , а в междолинитном пространстве свинец не обнаружен, присутствуют лишь  $Cd$  (49.3 ат. %) и  $S$  (50.7 ат. %). Превышение кадмия в кристаллитах связано с их расположением на слое сульфида кадмия.



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические изображения пленок, полученных на кварцевых подложках из реакционных ванн, содержащих 0.06 (а), 0.08 (б), 0.10 моль/л  $\text{CdSO}_4$  (в, г). Пленки отвечают соответственно составам  $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$ . На рис. г показано микроизображение интерфейса пленки  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$  – кварцевая подложка.

Информация о микрорельефе поверхности об- суждаемых слоев и количественной оценке их параметров была получена анализом трехмерных топографических изображений размерами  $5 \times 5$  мкм с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис. 4). Особенности АСМ-изображений пленок согласуются с данными рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии изучаемых пленок: разновысокие “лепестки” с острыми краями (0.06 моль/л) → “лепестки” и кристаллиты кубической формы (0.08 моль/л) → зерна тетраэдрической формы, частично утопленные в слое сульфида кадмия (0.1 моль/л). Обработка АСМ-изображений с помощью программного продукта Gwyddion-2.55 показала резкое увеличение среднеквадратичной шероховатости  $R_q$  от 45 нм (0.08 моль/л  $\text{CdSO}_4$ ) до 123 нм (0.1 моль/л  $\text{CdSO}_4$ ), что связано с возникновением критического перехода и разрушением твердого раствора при повышении содержания сульфата кадмия в реакторе. О существенной неоднородности рельефа поверхности пленки  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$  свидетельствует значительная разница между величинами максимальной ( $R_z = 745$  нм) и средней ( $R_t = 292$  нм) высотами профиля.

Как известно, положение и форма линий в спектрах комбинационного рассеяния зависят от молекулярной структуры соединения. Эволюцию КР-спектров пленок в системе  $\text{CdS}$ – $\text{PbS}$  иллюстрирует рис. 5. Спектр пленки сульфида свинца содержит пять активных рамановских мод с центрами около 134, 179, 433, 603, 964  $\text{cm}^{-1}$ , характерных для кубической  $B1$  структуры  $\text{PbS}$  [25–27]. Линия при  $\sim 134$   $\text{cm}^{-1}$  отвечает за комбинацию продольных и поперечных акустических мод кубической структуры  $\text{PbS}$  ( $\text{LA} + \text{TA}$ ) [26, 28]. Наблюдаемая слабая линия рамановского рассеяния в структуре  $\text{PbS}$  на частоте 179  $\text{cm}^{-1}$  относится к продольной оптической моде (LO), а линии около 430 и 600  $\text{cm}^{-1}$  происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фонных мод  $\text{PbS}$  2LO и 3LO соответственно [27]. Мода 964  $\text{cm}^{-1}$  отвечает за валентные симметричные колебания  $\nu_1$  ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{PbSO}_4$ ) [29]. Кроме того, рамановские спектры твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  содержат пики вблизи 290  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащие продольной оптической моде сульфида кадмия (LO), а линии около 590  $\text{cm}^{-1}$  являются ее обертоном (2LO) [30–32], эти линии

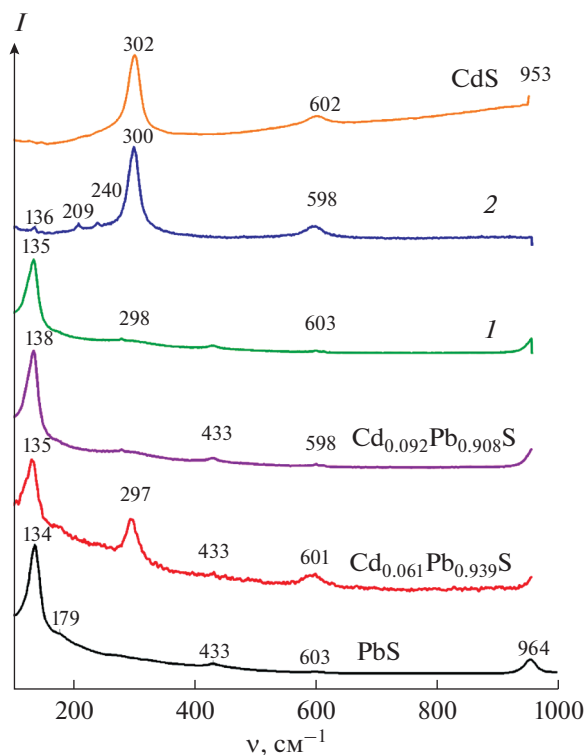


**Рис. 4.** Трехмерные АСМ-изображения пленок  $\text{Cd}_{0.094}\text{Pb}_{0.906}\text{S}$  (а),  $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$  (б) и  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}/\text{CdS}$  (в), осажденных на кварцевые подложки из реакционных смесей, содержащих 0.06 (а), 0.08 (б) и 0.10 моль/л  $\text{CdSO}_4$  (в). Размер скана  $5 \times 5$  мкм.

также наблюдаются в спектре индивидуального  $\text{CdS}$  ( $302$  и  $602 \text{ см}^{-1}$ ).

Анализ спектров КР твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  выявил изменение относительной интенсивности и смещение пиков с увеличением содержания

кадмия в составе твердого раствора  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  за счет напряжений, вызванных различными значениями постоянных кристаллических решеток  $\text{PbS}$  и  $\text{CdS}$  [33]. Низкочастотные линии при  $134 \text{ см}^{-1}$  в пленках  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  смещаются в высо-



**Рис. 5.** Спектры КР пленок PbS, CdS и слоев  $\text{Cd}_{0.061}\text{Pb}_{0.939}\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ , полученных при концентрации соли кадмия 0.02, 0.08 моль/л в реакционной смеси. Цифрами обозначены спектры тонкопленочной композиционной структуры, осажденной из раствора с концентрацией сульфата кадмия, равной 0.10 моль/л: кристаллиты  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$  (1) и  $\text{Cd}_y\text{S}$  (2).

кочастотную область до  $138\text{ см}^{-1}$  с увеличением концентрации сульфата кадмия в реакционной ванне, что указывает на замещение атомов свинца более легкими атомами кадмия и подтверждает образование твердых растворов замещения ( $\text{Cd}_{0.061}\text{Pb}_{0.939}\text{S} \rightarrow \text{Cd}_{0.092}\text{Pb}_{0.908}\text{S}$ ).

Спектры пленки, полученной при концентрации  $\text{CdSO}_4$  в реакторе 0.10 моль/л, содержат линии, характерные для пленки PbS (спектр 1). Они немного смещены, что соответствует образованию твердого раствора замещения  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$  [33]. С другой стороны, в спектре 2 наблюдается небольшое увеличение интенсивности линий при 298 и  $603\text{ см}^{-1}$ . Это объясняется включениями фазы CdS, которая была установлена методом рентгеновской дифракции. Таким образом, эта пленка состоит из двух фаз: твердого раствора  $\text{Cd}_{0.076}\text{Pb}_{0.924}\text{S}$  и гексагонального сульфида кадмия  $\text{Cd}_y\text{S}$  со структурой B4 (пр. гр.  $P6_3mc$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На кварцевых подложках при варьировании концентрации от 0.02 до 0.10 моль/л сульфата

кадмия в реакционной смеси синтезирован и исследован ряд тонкопленочных твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  с кубической структурой B1 (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) имеющих, по данным рентгеновской дифракции, максимальное содержание замещающего компонента (9.4 ат. %). Результаты комплексных исследований показали, что при достижении в реакционной ванне критической концентрации соли кадмия 0.10 моль/л помимо кубической фазы твердого раствора образуется самостоятельная фаза гексагонального  $\text{Cd}_y\text{S}$  со структурой B4 (пр. гр.  $P6_3mc$ ), что приводит к формированию тонкопленочной композиционной структуры  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{Cd}_y\text{S}$ . Можно предположить, что при задаваемых в настоящей работе условиях синтеза добавка 0.08 моль/л  $\text{CdSO}_4$  создает за счет изменения концентрационного соотношения в пользу кадмия предкритические условия для зарождения индивидуальной фазы CdS. Выявленные закономерности можно использовать в качестве основной стратегии одностадийного синтеза тонкопленочных гетероструктур, востребованных для создания преобразователей солнечного излучения и функциональных элементов микроэлектроники.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают признательность за оказанную помощь в проведении КР-спектроскопии к. т. н. старшему научному сотруднику Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Э.Г. Вовкотруб.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Порхачев М.Ю. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2013. Т. 24. № 9. С. 67.
2. Pentia E., Draghici V., Sarau G. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P. G729. <https://doi.org/10.1149/1.1800673>
3. Thangavel S., Ganesan S., Saravanan K. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 16. P. 5206. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.114>
4. Touati B., Gassoumi A., Guasch C. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 67. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.004>
5. Ounissi A., Ouddai N., Achour S. // EPJ. Appl. Phys. 2007. V. 37. № 3. P. 241. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>
6. Suryavanshi K.E., Dhake R.B., Patil A.M. et al. // Optik. 2020. P. 165008. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165008>

7. *Sharma S., Venkata D.R.A., Jayarambabu N. et al.* // Mater. Today: Proceedings. 2019. V. 26. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.155>
8. *Bezdetnova A.E., Markov V.F., Maskaeva L.N. et al.* // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 12. P. 1256. [Бездетнова А.Е., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. и др. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 12. С. 953.] <https://doi.org/10.1134/S1061934819120025>
9. *Maskaeva L.N., Pozdin A.V., Markov V.F. et al.* // Semiconductors. 2020. V. 54. P. 1567. [Маскаева Л.Н., Поздин А.В., Марков В.Ф. и др. // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 12. С. 1309.] <https://doi.org/10.1134/S1063782620120209>
10. *Kutyavina A.D., Maskaeva L.N., Voronin V.I. et al.* // СТА. V. 8. № 2. P. 20218210. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.2.10>
11. *Шелимова Л.Е.* Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 256 с.
12. *Maskaeva L.N., Kutyavina A.D., Markov V.F. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. T. 88. № 2. P. 295. [Маскаева Л.Н., Кутявина А.Д., Марков В.Ф. и др. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 2. С. 319.] <https://doi.org/10.1134/S1070363218020172>
13. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н.* Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
14. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Ваганова И.В. и др.* // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 49. № 3. С. 50.
15. *Rabinovich E., Wachtel E., Hodes G.* // Thin Solid Films. 2008. V. 517. № 2. P. 737. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.162>
16. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
17. *Bush D.L., Post J.E.* // Rev. Miner. 1990. V. 20. P. 369. <https://doi.org/10.1180/claymin.1990.025.4.12>
18. *Rodrigues–Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55. [https://doi.org/doi:10.1016/0921-4526\(93\)90108-1](https://doi.org/doi:10.1016/0921-4526(93)90108-1)
19. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metallurgica. 1953. V. 1. № 1. P. 22. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
20. *Corll J.A.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 3032. <https://doi.org/10.1063/1.1713151>
21. *Kobayashi T., Susa K., Taniguchi S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 781. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(79\)90160-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(79)90160-4)
22. *Susa K., Kobayashi T., Taniguchi S.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 33. № 2. P. 197. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90120-6)
23. *Guglielmi M., Martucci A., Fick J. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1998. V. 11. № 3. P. 229. <https://doi.org/10.1023/A:1008650027769>
24. *Forostyanaya N.A., Maskaeva L.N., Markov V.F.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 11. P. 2513. [Форостьяная Н.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1769.] <https://doi.org/10.1134/S1070363215110031>
25. *Kul M.* // Anadolu Univ. J. Sci. Technol. 2019. V. 7. P. 46. <https://doi.org/10.20290/aubtdb.465445>
26. *Abu-Hariri A., Budniak A.K., Horani F. et al.* // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 30560. <https://doi.org/10.1039/D1RA04402H>
27. *Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Cantarero A. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 462. № 1–2. P. 422. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.175>
28. *Perez R.G., Tellez G.H., Rosas U.P. et al.* // JMSE-A. 2013. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2013.01.001>
29. *Batonneau Y., Bremard C., Laureyns J. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2000. V. 31. № 12. P. 1113. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1113::AID-JRS653>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1113::AID-JRS653>3.0.CO;2-E)
30. *Abdi A., Titova L.V., Smith L.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 043118. <https://doi.org/10.1063/1.2168507>
31. *Oladeji I.O., Chow L., Liu J.R. et al.* // Thin Solid Films. 2000. V. 359. № 2. P. 154. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00747-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00747-6)
32. *Milekhina A.G., Sveshnikova L.L., Repinsky S.M. et al.* // Thin Solid Films. 2002. V. 422. № 1–2. P. 200. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00991-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00991-4)
33. *Maskaeva L.N., Markov V.F., Voronin V.I. et al.* // Thin Solid Films. 2004. V. 461. № 2. P. 325. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.035>