

Структура и свойства двухфазных слоев $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$, полученных химическим осаждением из этилендиамин-цитратной системы

© А.Д. Селянина¹, Л.Н. Маскаева^{1,2}, В.И. Воронин³, И.О. Селянин⁴, И.А. Анохина⁵, В.Ф. Марков^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

² Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 620062 Екатеринбург, Россия

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620108 Екатеринбург, Россия

⁴ Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия

⁵ Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, 620137 Екатеринбург, Россия

E-mail: n-kutyavina@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 14 декабря 2021 г.

Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

Химическим осаждением получены поликристаллические пленки твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0 < x < 0.05$) с кубической структурой $B1$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), содержащие аморфный сульфид кадмия, а при достижении некоторой критической концентрации соли кадмия в реакторе две кристаллические фазы: твердый раствор замещения и кубический CdS со структурой $B3$ (пространственная группа $F43m$). Растровой электронной микроскопией установлены морфологические особенности, связанные с вторичным зарождением и образованием фазы сульфида кадмия, а полнопрофильным анализом рентгенограмм рассчитаны структурные характеристики пленок. Выявлена корреляция вольтовой и токовой фоточувствительности пленок $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ с их фазовым и элементным составом. Высказано предположение о роли индивидуальной фазы CdS в механизме фотопроводимости в пленках твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$.

Ключевые слова: гидрохимическое осаждение, тонкие пленки, твердые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$, сульфид кадмия, фоточувствительность, вольт-амперные характеристики.

DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52196.9783

1. Введение

Тройные соединения в системе $CdS-PbS$ являются одним из классических материалов оптоэлектроники видимого и ближнего инфракрасного спектрального диапазонов (0.4–3 мкм) [1,2] с переменной шириной запрещенной зоны от узкозонного PbS 0.4 эВ до широкозонного CdS 2.42 эВ [3,4]. Несмотря на большой прогресс в изучении тонких пленок твердых растворов замещения (ТРЗ) $Cd_xPb_{1-x}S$ [1–4] и квантово-размерных гетероструктур на их основе [5–7], до сих пор отсутствует полное понимание особенностей связи фотоэлектрических свойств этих материалов с морфологией и составом.

Метод получения часто оказывает большое влияние на состав и свойства тонкопленочных покрытий. В литературе описаны как физические, так и химические методы получения твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, в частности вакуумное испарение [8] и спрей-пиролиз [9,10]. Однако исследователи отдают предпочтение гидрохимическому методу осаждения [1–4,11–16], поскольку он не требует сложного оборудования и прост в реализации. Неоспоримым преимуществом гидрохимического метода также является возможность *in situ* управлять

морфологией, составом, структурой и, следовательно, электрофизическими и функциональными свойствами $Cd_xPb_{1-x}S$ с помощью изменения условий осаждения (рН, температуры, длительности процесса) и концентраций компонентов реакционной смеси [12–16]. Известно [17], что комплексообразующий агент (лиганд) регулирует скорость формирования твердой фазы за счет подачи в зону реакции свободных ионов Me^{2+} при диссоциации комплексов, являясь наиболее эффективным средством воздействия на свойства синтезируемых слоев, поэтому исследователи экспериментируют с подбором лигандов. Для щелочной среды часто выбирают триэтиламин ($C_6H_{15}NO_3$), водный раствор аммиака (NH_4OH), цитрат натрия ($Na_3C_6H_5O_7$), этилендиамин ($(NH_3)_2(CH_2)_2$) либо комбинацию этих веществ.

Анализ литературы показывает, что применение некоторых комплексообразующих агентов или их сочетание не всегда положительно сказывается на составе и свойствах пленок $Cd_xPb_{1-x}S$. В работе [16] из ванн, содержащих триэтиламин, были получены пленочные образцы, наибольшая величина фототока (25 мкА) для которых наблюдалась в диапазоне длин волн 500–800 нм, что говорит о большом содержании в них сульфида кадмия.

Пленки $CdPbS$ (5%Pb) и $CdPbS$ (20%Pb), полученные из реакционной смеси, содержащей в качестве лиганда аммиак [18], демонстрируют увеличение тока при освещении в 8 и 13 раз соответственно, а также уменьшение проводимости и увеличение энергии активации проводимости слоев с ростом содержания кадмия в составе пленок $CdPbS$ [19]. Пленки с соавт. были получены слои $CdPbS$ с применением в качестве лигандов ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты) и аммиака [2]. После термообработки при 373 К полученные образцы имели максимум спектральной чувствительности в пределах 1800–1900 нм, однако наибольшие величины сигнала были зарегистрированы при охлаждении слоев ниже 100 К. Отметим, что в вышеприведенных публикациях авторы не приводят истинного состава твердого раствора, а указывают лишь элементный состав. Чувствительными к ИК-излучению оказались свежесоздаваемые пленки твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученные химическим осаждением из реакционной смеси, содержащей в качестве комплексообразующих агентов аммиак для кадмия и цитрат-ионы для свинца [1].

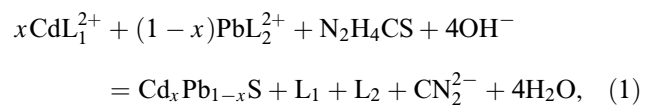
Альтернативой аммиаку может выступить этилендиамин $(NH_3)_2(CH_2)_2$ (En), который наряду с аммиаком обладает слабыми основными свойствами и будет обеспечивать одновременно щелочную среду в реакционной ванне, благоприятную для разложения халькогенизатора и поставки ионов серы S^{2-} в зону реакции. Преимуществом этилендиамина является его меньшая летучесть по сравнению с водным раствором аммиака, что обеспечивает постоянство pH реакционной смеси и предсказуемость его влияния на кинетику осаждения сульфидов металлов и, следовательно, на состав и свойства формируемых твердых растворов. Одновременное использование этилендиамина и цитрата натрия для химического осаждения тонких пленок в системе $CdS-PbS$ обсуждается Rabinovich с соавт. в [13], однако в публикации выполнен лишь экспериментальный поиск условий образования указанных соединений в достаточно узком диапазоне концентраций соли кадмия от 0.0265 до 0.03 моль/л без проведения исследования функциональных свойств.

Опираясь на результаты исследований кафедры физической и коллоидной химии УрФУ в области химического осаждения тонких пленок халькогенидов металлов, нами для создания технологии нанесения полупроводниковых слоев на основе PbS и CdS и разработки четких рекомендаций по управлению процессом их получения был применен научно-обоснованный подход. Суть его заключалась в том, что на основе анализа ионных равновесий, создаваемых в реакционной системе „ $Pb(CH_3COO)_2 - CdCl_2 - Na_3C_6H_5O_7 - (NH_3)_2(CH_2)_2 - N_2H_4CS$ “, удалось определить концентрационную область совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия, и, следовательно, потенциальную возможность образования твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ [20].

С учетом вышеизложенного настоящая работа посвящена исследованию морфологии, элементного состава, кристаллической структуры и фотоэлектрических свойств твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, гидрхимически осажденных из реакционных ванн, содержащих цитрат-ионы и этилендиамин в качестве лигандов.

2. Методика эксперимента

Гидрхимическое осаждение пленок тиомочевинной твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ проводили из реакционной ванны, называемой этилендиамин-цитратной, на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1 по реакции



где L_1, L_2 — лиганды $(NH_3)_2(CH_2)_2$ и $C_6H_5O_7^{3-}$ для ионов кадмия Cd^{2+} и свинца Pb^{2+} .

В качестве солей металлов использовали ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$ (0.067 моль/л), а концентрацию хлорида кадмия $CdCl_2$ варьировали в интервале от 0.16 до 0.22 моль/л. Поставщиком ионов серы служила тиомочевина $(NH_2)_2CS$ (0.58 моль/л). Роль лигандов выполняли цитрат-ионы $C_6H_5O_7^{3-}$ (0.33 моль/л) и этилендиамин $(NH_3)_2(CH_2)_2$ (0.6 моль/л), при этом последний дополнительно обеспечивал щелочную среду, необходимую для гидролитического разложения халькогенизатора. Процесс получения пленок $CdPbS$ осуществляли в жидкостном термостате „ТС-ТБ-10“ при 353 К в течение 140 мин. Пленку сульфида свинца получали из реакционной ванны аналогичного состава, исключив соль кадмия, при длительности процесса 90 мин.

Известно [17], что для компенсации избыточной поверхностной энергии образующихся зародышей при возникновении устойчивых центров конденсации твердой фазы $Cd_xPb_{1-x}S$ в процессе химического осаждения по приведенной реакции требуется обеспечение определенной степени пересыщения по сульфиду как кадмия, так и свинца. Степень пересыщения Δ — это величина, характеризующая превышение ионного произведения PI_{CdS} (PI_{PbS}), создаваемого в реакционной смеси, над его произведением растворимости PP_{CdS} (PP_{PbS}), справочной величиной. Величина создаваемого в системе пересыщения зависит от концентрации свободных ионов кадмия (свинца) в объеме реакционной смеси, которая определяет скорость процесса осаждения и особенности формирования твердой фазы $Cd_xPb_{1-x}S$. Анализом ионных равновесий, создаваемых в используемой нами реакционной ванне, показано, что при концентрации хлорида кадмия < 0.16 моль/л степень пересыщения по сульфиду кадмия Δ_{CdS} в 1.2 раза меньше, чем по сульфиду свинца Δ_{PbS} , а при > 0.22 моль/л Δ_{CdS} в 1.3 раза превышает Δ_{PbS} . В результате в первом случае образуется только PbS , а во втором — CdS , т.е. в обоих случаях отсутствуют

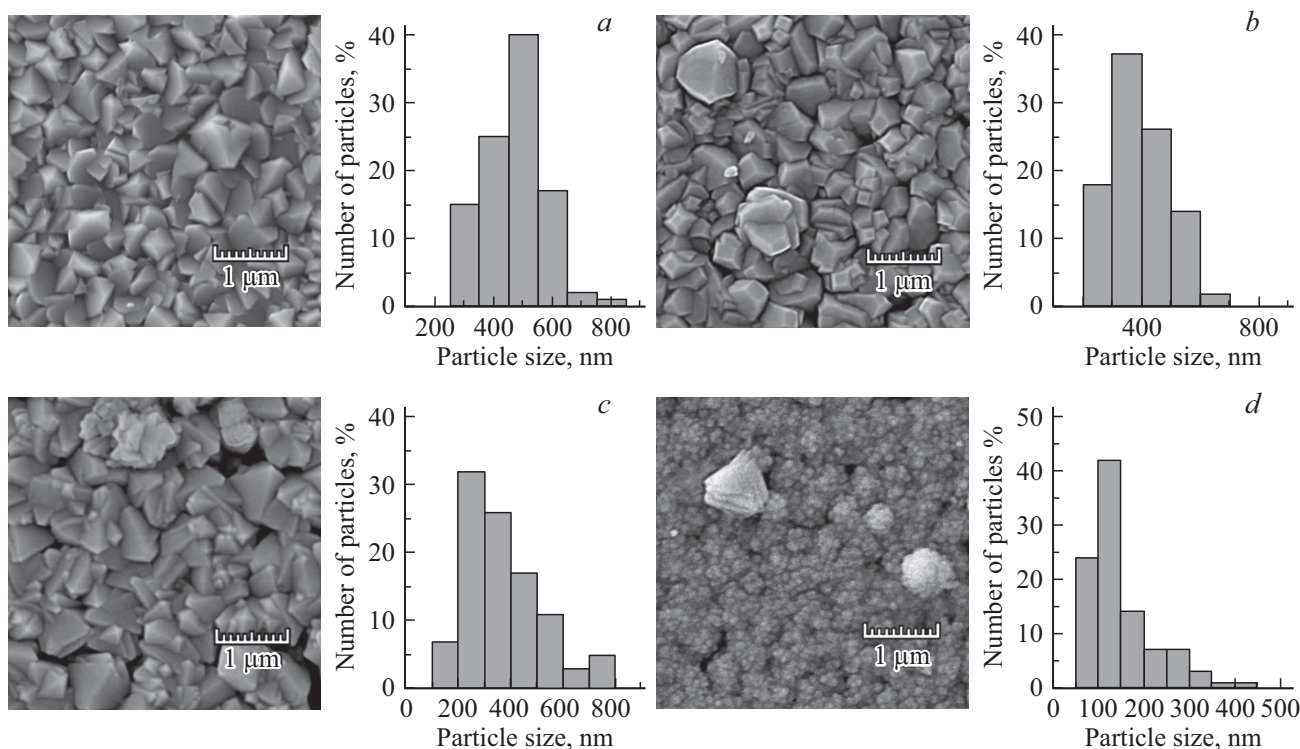


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS, полученных на ситалле из реакционных ванн, содержащих 0.16 (a), 0.18 (b), 0.20 (c), 0.22 моль/л (d) CdCl₂, и гистограммы распределения частиц по размерам.

потенциальные условия образования твердого раствора на их основе.

Рентгеновские исследования осажденных пленок проводили в интервале углов $2\theta = 20-100^\circ$ с шагом 0.01° и временем сканирования 5 с в точке на дифрактометре „MiniFlex 600“ (фирма „Rigaku Corporation“, Япония). Уточнение структурных параметров пленок Cd_xPb_{1-x}S проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда [21,22] с использованием программы Fullprof [23].

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью растровых электронных микроскопов MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ и JEOL JSM-5900 LV с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250. Размер частиц определяли с помощью программного обеспечения Measurag с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Grapher 9.6.

Для исследования фотоэлектрических свойств синтезированных пленок на стенде К.54.410 изготавливали сенсорные элементы размером 20×14 мм с электрохимически нанесенными никелевыми контактами. Источником излучения являлось абсолютное черное тело (АЧТ) с температурой 573 К. Эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительную площадку, составляла 10^{-4} Вт/см² при частоте модуляции падающего потока излучения 1000 Гц и напряжении смещения U_{bi} 100 В.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок регистрировали двухзондовым методом в диапазоне прило-

женного напряжения от -10 до 10 В с шагом 100 мВ при температуре 298 К. Величину силы тока определяли источником-измерителем Keithley 2450. Фототок фиксировали при освещении пучком света 100 мВт/см² от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A, оборудованного лампой Osram XBO 500W/H OFR.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Морфология

Объектом исследования служили пленки трехкомпонентных соединений CdPbS, состав которых зависел от соотношения скоростей образования индивидуальных сульфидов свинца и кадмия, обеспечиваемого варьированием от 0.16 до 0.22 моль/л хлорида кадмия CdCl₂ в реакционной ванне при фиксированных концентрациях остальных компонентов. В результате были получены слои толщиной 400–650 нм, обладающие хорошей адгезией к подложке. Микроструктуру и распределения частиц по размерам в изучаемых пленках демонстрирует рис. 1.

Рассмотрим эволюцию морфологии тонкопленочных слоев CdPbS. Во всех синтезированных пленках наблюдается четкое одномодальное распределение из достаточно крупных кристаллитов (300–500 нм), доля которых убывает, составляя 65% (рис. 1, a), 42% (рис. 1, b), 25% (рис. 1, c) и 5% с содержанием $\sim 25\%$ наночастиц (рис. 1, d).

Введение 0.16 моль/л соли кадмия в реактор приводит к образованию плотной и однородной микроструктуры (рис. 1, *b*), а в присутствии 0.18 моль/л $CdCl_2$ пленка состоит из разновеликих плотно прилегающих друг к другу кристаллитов, представляющих усеченные тетраэдры (рис. 1, *c*). Пленка, полученная при содержании 0.20 моль/л хлорида кадмия в реакционной ванне (рис. 1, *d*), содержит минимальное количество крупных кристаллитов ($\sim 400\text{--}550$ нм), на поверхности которых наблюдается интенсивное вторичное зарождение четырехугольных пирамидок меньшего размера (~ 100 нм). Кардинально отличается пленка, полученная при максимальной концентрации (0.22 моль/л). Она сформирована из глобульных агрегатов размером $\sim 100\text{--}200$ нм, которые в свою очередь состоят из наночастиц, с включениями единичных шарообразных агрегатов и сплюснутых кристаллитов размером $\sim 400\text{--}500$ нм.

3.2. Кристаллическая структура

Экспериментальные рентгенограммы синтезированных пленок трехкомпонентных соединений $CdPbS$ приведены на рис. 2, *a–e* и рис. 3. Набор интенсивных дифракционных отражений от обсуждаемых пленок соответствует кубической гранцентрированной решетке типа $NaCl$ ($B1$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$), характерной сульфиду свинца. Наряду с этими рефлексами видны слабые дополнительные рефлексы, принадлежащие ситаловой подложке, в состав которой входят TiO_2 и кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$ (пр. гр. $P4/mnm$ и $Ccsm(D202h)$, указаны на рис. 2 нижними штрихами). Отметим, что на рентгенограммах, кроме этого набора дифракционных отражений от двух фаз (основной и подложки), других рефлексов не наблюдается. Об образовании твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ с изменением концентрации хлорида кадмия в реакторе свидетельствует постепенное смещение дифракционных отражений $(220)_{B1}$ в область больших 2θ углов (рис. 2, *f*).

Уточнение параметров кристаллической структуры соединений $CdPbS$ выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с помощью компьютерной программы FullProf, успешно использованной нами ранее [12]. На рис. 2 и 3 видна хорошая сходимость экспериментальных данных с расчетом в программе FullProf при учете всех индивидуальных особенностей структурного состояния пленок $Cd_xPb_{1-x}S$: модели решетки типа $NaCl$ (рис. 2) и цинковой обманки (рис. 3), параметров решетки, анизотропного уширения рефлексов, преимущественной ориентировки части зерен. Расчет проводили с учетом присутствия на рентгенограмме дополнительных рефлексов фазы диоксида титана TiO_2 и кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$, входящих в состав ситалла. При этом следует отметить тот факт, что в используемой программе заложен алгоритм поправок на смещение нуля всего спектра, отклонение от плоскости рассеяния, учет угловой зависимости и другие поправки на аппаратные погрешности при юстировке образца

для прецизионного уточнения параметра решетки. На рисунках показана минимальная разница между экспериментальными (кружки) и расчетными (оггибающие линии) рентгенограммами пленок $CdPbS$, подтверждающая высокую точность выполненного полнопрофильного анализа.

С ростом концентрации хлорида кадмия в реакционной ванне наблюдается смещение рефлексов синтезированных пленок в область больших углов 2θ (рис. 2, *f*), сопровождаемое монотонным уменьшением периода кубической решетки a_{B1} в интервале от 0.5918(0) до 0.5910(7) нм (табл. 1). Уменьшение периода кристаллической решетки обусловлено замещением ионов свинца (II) с радиусом 0.120 нм [24] в решетке PbS на ионы кадмия с меньшим радиусом 0.097 нм [25]. Для оценки содержания кадмия x в формирующемся твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}S$ была использована постоянная кристаллической решетки пленки PbS , равная 0.5934(3) нм, установленная нами ранее [26]. Это немного меньше литературного значения (0.5936 нм) массивного монокристаллического сульфида PbS со структурой $B1$ ($NaCl$) [25]. Для определения относительного содержания кадмия в твердом растворе замещения $Cd_xPb_{1-x}S$, сохраняющем кубическую структуру сульфида свинца, необходимо знание периода кристаллической решетки пленки CdS . Однако рентгеновским исследованием было установлено, что пленка CdS толщиной ~ 0.2 мкм оказалась аморфной. Поэтому для расчетов использовали значение периода кристаллической решетки $a_{B1} = 0.546$ нм псевдокубического сульфида CdS , полученное в работах [27,28]. Известно [29], что при малых замещениях свинца кадмием зависимость периода решетки твердого раствора аддитивна $a_{SS} = f(x)$ и подчиняется правилу Вегарда [30,31]. Поэтому оценка относительного содержания кадмия x в $Cd_xPb_{1-x}S$ была проведена из выражения $x = (a_{PbS} - a_{SS}) / (a_{PbS} - a_{CdS})$, где a_{PbS} , a_{CdS} , a_{SS} — параметры кристаллических решеток сульфидов свинца, кадмия и твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$.

Образовавшиеся зерна в пленках твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ ($B1$) упорядочены в направлении плоскости [200], об этом свидетельствует превышение интенсивности рефлексов $(200)_{B1}$ над $(111)_{B1}$. Смена преимущественной ориентации зерен связана с замещением в исходном соединении PbS с текстурой (111) катионов свинца на кадмий [24]. Текстурированность пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных из реакционных ванн с содержанием хлорида кадмия от 0.16 до 0.19 моль/л, растет от 12.2 до 17.2% (табл. 1), а при 0.20 моль/л происходит хаотизация ориентировки зерен (степень текстурированности $\sim 0.7\%$), что может говорить о какой-то критической концентрации. Увеличение текстурированности зерен $Cd_xPb_{1-x}S$ до $\sim 38.2\%$ и возникновение зерен кубической фазы $B3$ сульфида кадмия с ориентацией $(111)_{B1}$, составляющих 54.5%, также свидетельствует о критической концентрации хлорида кадмия, равной 0.22 моль/л.

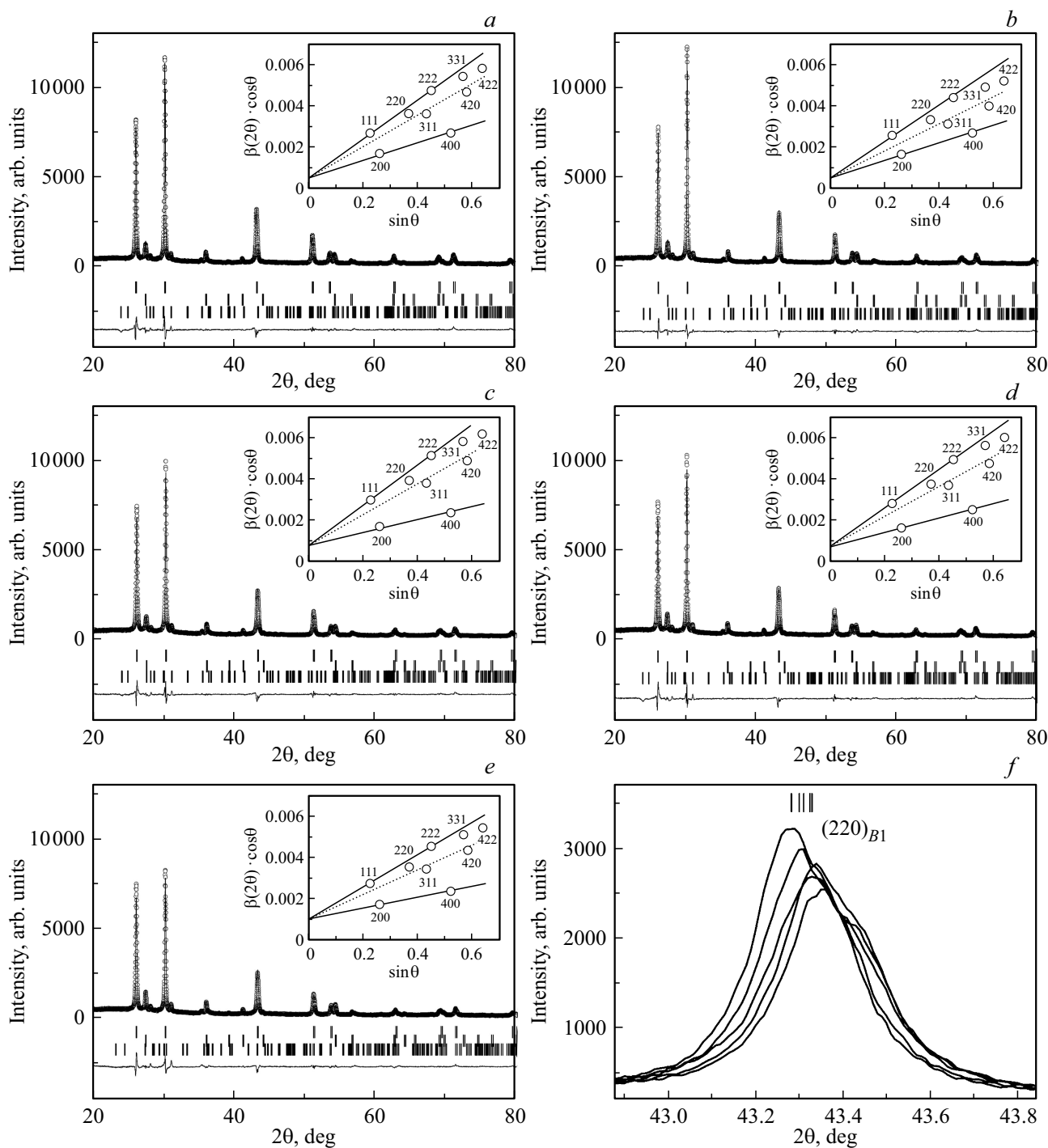


Рис. 2. Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на ситалловой подложке, из реакционной смеси, содержащей 0.16 (a), 0.17 (b), 0.18 (c), 0.19 (d) и 0.20 (e) хлорида кадмия. Нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B_1 (верхние), TiO_2 и моноклинной смеси (нижние). На вставках показаны зависимости $\beta(2\theta) \cdot \cos\theta$ от $\sin\theta$. Также приведено смещение рефлексов грани $(220)_{B_1}$ (f) в область больших углов 2θ .

Следует отметить, что экспериментальные параметры элементарной ячейки кубического сульфида кадмия CdS (пр.гр. $F4\bar{3}m$) $a_{B_3} = 0.5792$ нм меньше значения для монокристалла $a_{B_3} = 0.5818$ нм (база данных JCPDS, карточка № 10-0454). Возможно, это связано с тем,

что при образовании этой фазы из-за разности объемов кристаллических решеток ситалловой подложки и синтезированной пленки под действием внешнего давления возникает сжатие тонкопленочного слоя. Аналогичный эффект уменьшения периода элементарной ячейки до

Таблица 1. Параметр кристаллической решетки a_{B1} и a_{B3} , количество зерен с преимущественной ориентацией $(200)_{B1}$ и $(111)_{B1}$, параллельной плоскости подложки $T_{(200)}$ и $T_{(111)}$, средние микродеформации $\langle \Delta d/d \rangle$, размер областей когерентного рассеяния (D) в синтезированных пленках

CdCl ₂ , моль/л	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	
						a_{B1} , нм	a_{B3} , нм
a_{B1} , нм	0.5916(7)	0.5914(4)	0.5913(1)	0.5911(3)	0.5910(7)	0.5910	0.5792
$T_{(200)}$, %	12.2	13.2	16.9	17.2	0.7	38.2	—
$T_{(111)}$, %	—	—	—	—	—	—	54.5
$\Delta d/d \cdot 10^{-4}$							
111	25.6	23.0	26.9	26.3	22.3		
200	11.1	10.2	8.1	9.6	6.9		
220	22.8	19.9	23.7	23.2	19.6		
311	19.3	15.6	19.4	19.3	16.1		
331	25.6	23.0	26.9	26.3	22.3		
400	11.1	10.2	8.1	9.6	6.9		
331	23.7	20.9	24.7	24.2	20.4		
420	19.4	15.8	19.6	19.5	16.2		
422	22.8	19.9	23.7	23.2	19.6		
$\langle \Delta d/d \rangle \cdot 10^{-4}$	20.2	19.8	20.2	20.1	16.7	19.2	28.2
D , нм	227	164	150	184	129	102	18

0.57706 и 0.57733 нм обнаружен для тонкопленочного CdS со структурой B3, полученного химическим осаждением [32].

Дальнейший анализ рентгенограмм показал, что дифракционные отражения пленок твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных из реакционных ванн с 0.16–0.20 моль/л хлорида кадмия, уширены (рис. 2, *a–e*), а их уширение анизотропное, т.е. зависит от индексов плоскостей. В общем случае уширение рефлексов обусловлено двумя причинами: малым размером областей когерентного рассеяния (в первом приближении малым размером кристаллитов) и возникновением в образце внутренних микронапряжений. Это подтверждают зависимости Уильямсона–Холла $\beta \cdot (2\theta) \cdot \cos \theta$ от $\sin \theta$, показанные на вставках рис. 2, *a–e*. Наклон этих аппроксимирующих прямых указывает на наличие микродеформаций в объеме пленки, а отсекаемый отрезок на оси ординат ($\sin \theta = 0$) дает область когерентного рассеяния D (в первом приближении размер зерен). Наблюдаются значительные отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости $\beta \cdot (2\theta) \cdot \cos \theta$ от $\sin \theta$, указывающие на существование анизотропии в тонкопленочных слоях (табл. 1), обусловленные возникновением дислокаций. В то же время при критической концентрации в реакторе (0.22 моль/л) в образованной пленке исчезает анизотропия микродеформаций. Однако усредненные значения $\langle \Delta d/d \rangle$ в кристаллической решетке изучаемых пленок при концентрациях хлорида кадмия 0.16–0.22 моль/л в реакторе $(16.7–20.2) \cdot 10^4$ остаются близки. Одновременно наблюдается снижение

размеров областей когерентного рассеяния D от 227 до 102 нм. В кубическом CdS можно лишь привести оценочные величины, считая, что уширение вызвано только микродеформациями ($\langle \Delta d/d \rangle \sim 78.2 \cdot 10^4$) или размером областей когерентного рассеяния (~ 18 нм).

Из интенсивностей рефлексов на рис. 3 видно, что объем фазы CdS в пленке, полученной из реакционной

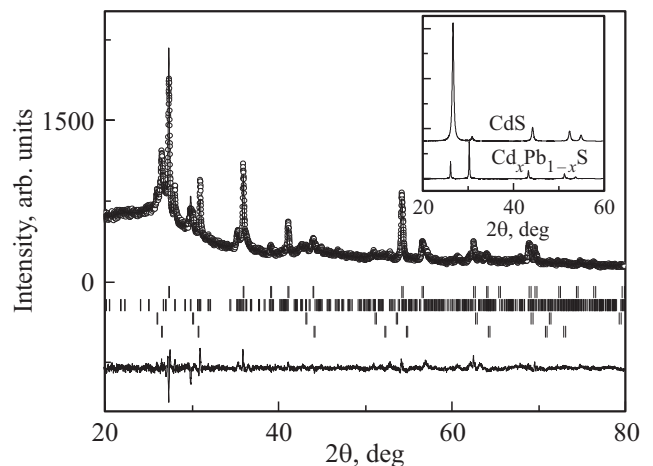


Рис. 3. Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленки CdPbS, осажденной на ситалловую подложку, из реакционной смеси, содержащей 0.22 хлорида кадмия. Нижняя линия — разность между расчетом и экспериментом. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фаз (2 верхних ряда TiO_2 и моноклинной фазы подложки), (2 нижних ряда $Cd_xPb_{1-x}S$ с решеткой B1 и CdS с кубической решеткой B3). На вставке — рентгенограммы CdS и PbS в одном масштабе, сдвинутые по оси 2θ для наглядности.

Таблица 2. Влияние концентрации CdCl_2 в реакционной ванне на элементный состав осажденных пленок и состав твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

[CdCl_2], моль/л	Формульный состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (оценка по периоду решетки)	Содержание элементов в пленке, ат%			Формульный состав пленки (без разделения на кристаллическую и аморфную фазы)	Фазовый состав пленки, мол%	
		Cd ± 0.07	Pb ± 0.05	S ± 0.08		твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	аморфный сульфид CdS
0.16	$\text{Cd}_{0.037}\text{Pb}_{0.963}\text{S}$	2.02	47.77	50.21	$\text{Cd}_{0.04}\text{Pb}_{0.96}\text{S}_{1.01}$	~ 99.7	~ 0.3
0.17	$\text{Cd}_{0.042}\text{Pb}_{0.958}\text{S}$	3.04	47.17	49.79	$\text{Cd}_{0.06}\text{Pb}_{0.94}\text{S}_{0.99}$	98	2
0.18	$\text{Cd}_{0.045}\text{Pb}_{0.955}\text{S}$	3.66	46.57	49.77	$\text{Cd}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{S}_{0.99}$	97	3
0.19	$\text{Cd}_{0.048}\text{Pb}_{0.952}\text{S}$	5.09	45.25	49.66	$\text{Cd}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S}_{0.99}$	94	6
0.20	$\text{Cd}_{0.050}\text{Pb}_{0.950}\text{S}$	5.97	44.63	49.40	$\text{Cd}_{0.12}\text{Pb}_{0.88}\text{S}_{0.98}$	93	7
0.22	$\text{Cd}_{0.050}\text{Pb}_{0.950}\text{S}$	47.59	2.84	49.57	$\text{Cd}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{S}_{0.99}$	6	94

ванны в присутствии 0.22 моль/л хлорида кадмия, составляет ~ 70–80%, а твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ — 30–20%. Однако видно, что на рентгенограмме возникло сильное диффузное гало от аморфного материала, скорее всего, связанное с присутствием аморфной фазы сульфида кадмия. Сравнение интенсивностей рефлексов в пленках $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (0.16–0.20 моль/л) и суммарных интенсивностей рефлексов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S} + \text{CdS}$ в пленке, полученной с 0.22 моль/л CdCl_2 , позволяет говорить о том, что объем кристаллической фазы не превышает 10%, что согласуется с данными табл. 2.

Согласно выполненной оценке изменения периода решетки, составы твердых растворов замещения, полученных из реакционных ванн с содержанием от 0.16 до 0.22 моль/л CdCl_2 , можно записать как $\text{Cd}_{0.037}\text{Pb}_{0.963}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.042}\text{Pb}_{0.958}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.045}\text{Pb}_{0.955}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.048}\text{Pb}_{0.952}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0.050}\text{Pb}_{0.950}\text{S}$ (табл. 2). Сравнение данных по содержанию кадмия в слоях твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($x \leq 0.050$), полученных химическим осаждением при 353 К, с равновесной фазовой диаграммой системы $\text{CdS}-\text{PbS}$ [33] говорит о значительном (три-четыре порядка) уровне пересыщения по замещающему компоненту.

Как известно [12], в неравновесных условиях гидротермического осаждения сульфидов свинца и кадмия в аммиачно-цитратной реакционной ванне установлено образование помимо твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ еще и аморфного сульфида кадмия, не обнаруженного рентгеновской дифракцией. Учитывая этот факт и морфологические особенности синтезированных пленок, необходимо проведение количественного элементного анализа.

3.3. EDX анализ

Содержание основных элементов (Cd, Pb, S) в свежесоздаваемых тонкопленочных соединениях в системе $\text{CdS}-\text{PbS}$ определяли с помощью энергодисперсионного микроанализа по всей площади поверхности пленки. Как видно из табл. 2, содержание кадмия в обсуждаемых

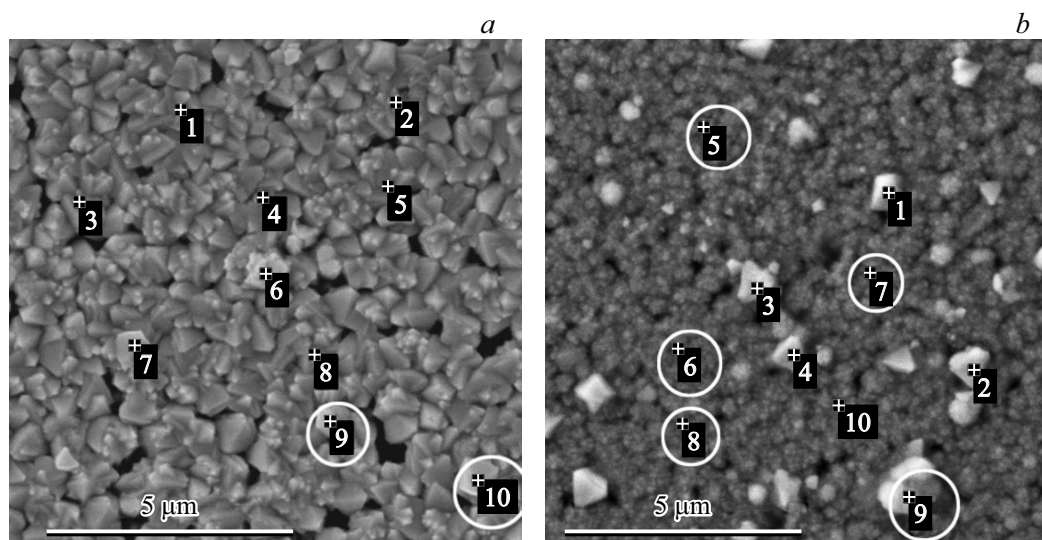
пленках значительно превышает его количество в составе твердого раствора.

Особый интерес представляют существенно различающиеся морфологией пленки, полученные из реакционных ванн с содержанием 0.20 и 0.22 моль/л хлорида кадмия, результаты EDX анализа которых приведены на рис. 4, причем на электронно-микроскопическом изображении показаны области, в которых проводился анализ. На поверхности полупроводникового слоя, полученного из реакционной ванны в присутствии 0.20 моль/л хлорида кадмия, локально обнаружены единичные зерна с повышенным содержанием кадмия 10.08 и 21.27 ат%, существенно превышающие среднее значение — 3.67 ат%. Во второй реакционной ванне (0.22 моль/л) получена пленка, в состав которой входит до 47.09 ат% кадмия и только 2.84 ат% свинца.

Пленочные образцы, полученные из реакционных ванн в присутствии 0.17–0.22 моль/л CdCl_2 незначительно обогащены металлами при соотношении $(\text{Pb} + \text{Cd}) : \text{S} = 1.01 - 1.02$. В достаточно однородной плотно упакованной пленке, полученной из ванны с содержанием хлорида кадмия 0.16 моль/л, установлен небольшой избыток халькогена (50.21 ат%) при суммарном содержании металлов (Pb + Cd), составляющем 47.79 ат%, аналогично пленке PbS [26].

В соответствии с EDX анализом и усредненными результатами энергодисперсионного исследования формульный состав тонкопленочных слоев можно записать как $\text{Cd}_{0.04}\text{Pb}_{0.96}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.06}\text{Pb}_{0.94}\text{S}_{0.99}$, $\text{Cd}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{S}_{0.99}$, $\text{Cd}_{0.10}\text{Pb}_{0.90}\text{S}_{0.99}$, $\text{Cd}_{0.12}\text{Pb}_{0.88}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{S}_{0.99}$ (табл. 2).

По результатам исследований обсуждаемых пленок EDX анализом и рентгеновской дифракцией было установлено, что с повышением концентрации хлорида кадмия в реакторе от 0.16 до 0.20 моль/л помимо твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ происходит образование новой фазы — индивидуального сульфида кадмия CdS (табл. 2). Рефлексы, ответственные за сульфид кадмия, на рентгенограммах не наблюдаются, что позволяет заключить, что CdS находится в аморфном состоянии. Причем если состав твердого раствора $\text{Cd}_{0.037}\text{Pb}_{0.963}\text{S}$, полученного в присутствии 0.16 моль/л хлорида кадмия в



Spectrum	S, at%	Cd, at%	Pb, at%	Spectrum	S, at%	Cd, at%	Pb, at%
1	49.91	3.27	46.82	1	49.70	42.52	7.78
2	49.31	4.60	46.09	2	50.84	43.60	5.57
3	49.08	3.28	47.64	3	49.67	46.58	3.75
4	49.66	3.62	46.73	4	50.72	43.97	5.31
5	49.66	2.85	47.49	5	50.84	49.16	0.00
6	49.23	3.85	46.92	6	50.98	49.02	0.00
7	49.55	3.68	46.77	7	50.38	49.62	0.00
8	49.54	3.22	47.24	8	50.07	49.93	0.00
9	49.36	10.08	40.56	9	50.21	49.79	0.00
10	48.66	21.27	30.07	10	50.58	46.71	2.71
Average	49.40	5.97	44.63	Average	50.40	47.09	2.51

Рис. 4. Результаты энергодисперсионного анализа пленок в системе полученных соосаждением CdS и PbS из реакционных ванн, содержащих 0.20 (а) и 0.22 моль/л (б) хлорида кадмия.

реакторе, близок формульному составу, установленному EDX анализом — $Cd_{0.04}Pb_{0.96}S_{1.01}$, и доля аморфной фазы CdS не превышает ~ 0.3 мол%, то при дальнейшем повышении концентрации соли кадмия в реакторе содержание индивидуального сульфида кадмия увеличивается до 2–7 мол%.

О перераспределении кадмия между фазами твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ и аморфным CdS может свидетельствовать резкое снижение текстурированности слоев с 17.2 до 0.7 и микродеформаций с $20.1 \cdot 10^4$ до $16.7 \cdot 10^4$ (табл. 1). Подобные „переходные“ условия, при которых наряду с твердым раствором формируется индивидуальная фаза CdS, были обнаружены авторами при использовании этилендиамин-цитратной реакционной смеси [13], а также в цитратно-аммиачных ваннах [12].

При критической концентрации (0.22 моль/л $CdCl_2$) помимо аморфного сульфида кадмия обнаружена еще кристаллическая фаза кубического сульфида кадмия, суммарное количество CdS достигает 94%.

Особенностью химического осаждения, протекающего в температурном режиме „мягких“ неравновесных условий, является приобретение высокой свободной энергии Гиббса, что ведет к образованию самоорганизующихся систем, далеких от равновесия [15]. Из-за ограниченной растворимости CdS в сульфиде свинца с ростом неравновесности состояния при повышении концентрации соли кадмия в реакционной ванне кадмию становится термодинамически выгоднее образовывать свою фазу, в результате система становится гетерофазной.

Установленная неомогенность (неоднородность состава образца пленки), по мнению авторов работы [34], может оказывать дополнительное влияние на уширение дифракционных отражений. Неоднородность фазового состава полупроводниковых материалов и дефекты кристаллической решетки напрямую влияют на зонную структуру, процессы генерации и рекомбинации носителей заряда, непосредственно определяя их функциональные свойства.

3.4. Фотоэлектрические свойства

В настоящее время исследование процессов взаимодействия оптического излучения с исследуемыми материалами и их взаимосвязь с составом и структурой является одной из актуальных задач полупроводникового материаловедения. Рассмотрим влияние морфологии, кристаллической структуры, элементного и фазового составов полученных пленок в системе CdS–PbS на их фотоэлектрические свойства.

Зависимости темного сопротивления R_d и вольтовой чувствительности U_s полученных полупроводниковых слоев от концентрации в реакционном растворе хлорида кадмия представлены на рис. 5. Сопротивление пленок R_d увеличивается по экспоненте от 2 до 80 МОм на квадрат с ростом концентрации $CdCl_2$ в реакционной смеси. Это обусловлено увеличением от 0.3 до 7 мол% аморфной фазы CdS и уменьшением среднего размера кристаллитов от ~ 500 до ~ 250 нм в составе тонкопленочных слоев. К сожалению, провести измерение вольтовой чувствительности и темного сопротивления пленки, полученной из реакционной смеси в присутствии 0.22 моль/л хлорида кадмия, не удалось в связи с тем, что пленка содержит до 96% высокоомного CdS.

Синтезированные слои обладают относительно высокой чувствительностью к ИК-излучению, при этом для пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, синтезированных из ванн с содержанием от 0.16 до 0.17 моль/л $CdCl_2$, наблюдается рост величины фотоответа. Максимально установленное значение вольтовой чувствительности 1750 мкВ соответствует вполне определенному соотношению в тонкопленочном слое твердого раствора $Cd_{0.042}Pb_{0.958}S$ (98%) и аморфного сульфида кадмия (2%). Дальнейшее повышение концентрации соли кадмия при фиксированном содержании остальных компонентов реакционной ванны способствует образованию пленки, содержащей твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$ с $x = 0.045–0.050$ и 3–7 мол% сульфида кадмия, что сопровождается резким ухудшением фоточувствительности. Известно, что свежесаженный нелегированный сульфид кадмия не является фоточувствительным [18]. Однако необходимо отметить, что, вероятно, существует некоторое пороговое количество аморфной фазы CdS, превышение которого сопровождается снижением фоточувствительности, как было установлено нами ранее при химическом осаждении пленок в системе CdS–PbS из аммиачно-цитратных реакционных ванн в присутствии ацетата кадмия [35]. В пленках

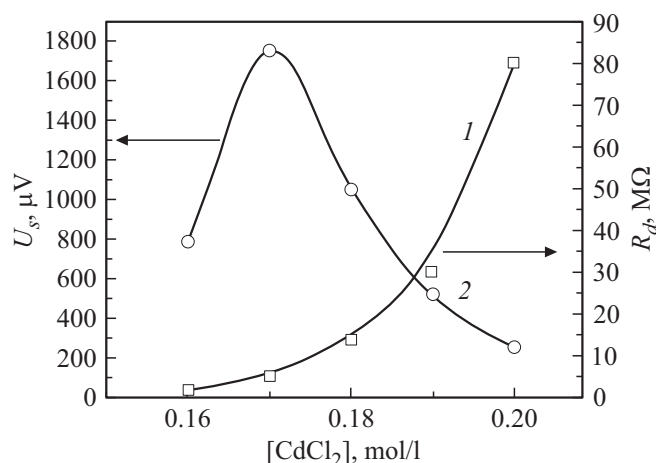


Рис. 5. Зависимость темного сопротивления R_d (1) и вольтовой чувствительности U_s (2) пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ от концентрации $CdCl_2$ в реакционной смеси.

из этой реакционной ванны предельное содержание высокоомного сульфида кадмия было значительно выше и составило ~ 26 мол%. Сопоставление этих данных позволяет сделать вывод, что максимальная величина фотоответа отвечает определенному соотношению кристаллической и аморфной фаз в слоях, содержание которых зависит как от используемых комплексообразующих агентов, так и от природы анионной компоненты соли кадмия.

Анализ литературных данных показывает, что фотovoltaические пленки имеют очень сложное внутреннее структурное строение, заведомо они состоят из различных блочных асимметричных микропотенциальных барьеров, т.е. формируется гетеропереход [36].

В нашем случае гетеропереход может быть сформирован в синтезированных пленках, включающих твердый раствор $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0.042 \geq x \leq 0.05$) p -типа проводимости и CdS n -типа. В связи с этим были исследованы вольт-амперные характеристики синтезированных пленок, имеющие линейный вид во всем диапазоне прикладываемых напряжений (рис. 6, а). Следовательно, перенос тока через синтезированные слои подчиняется закону Ома. Увеличение силы тока после освещения поверхности изучаемых пленок обусловлено генерацией дополнительных электронно-дырочных пар, возбуждаемых падающим светом. При этом у синтезированных слоев величина фототока по сравнению с темновым током I_l/I_d увеличилась в $\sim 2.4, 10.7, 24.5, 27.1$ и 56 раз, что, вероятно, обусловлено повышением содержания CdS от 0.3 до 7 мол% в синтезированных пленках помимо твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ (рис. 6, б).

При межфазном контакте, например твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ и аморфного CdS, образуются потенциальный барьер и область объемного заряда. При освещении барьерной структуры происходит генерация носителей зарядов с последующим их разделением электрическим

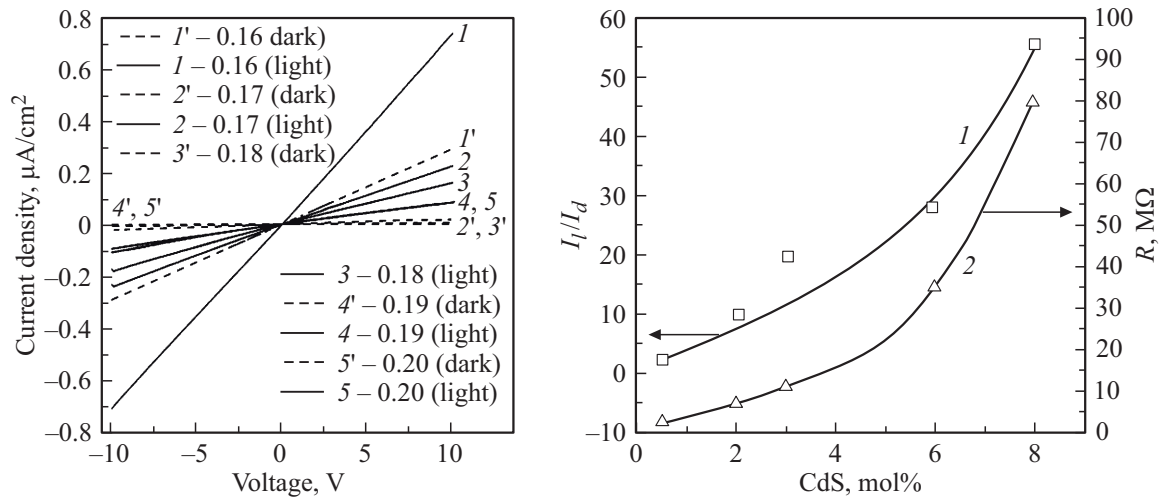


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики пленок ($Cd_xPb_{1-x}S + CdS$) в зависимости от концентрации хлорида кадмия в реакционной ванне (а). Зависимость отношения светового и темного токов I_l/I_d (1), а также темного сопротивления R_d (2) слоя от содержания аморфной фазы CdS в пленках ($Cd_xPb_{1-x}S + CdS$) (б).

полем барьера. Если освещенная диодная структура замкнута на внешнее сопротивление, то в цепи возникает ток. Следовательно, фотоэлектрические свойства двухфазных пленок $Cd_xPb_{1-x}S + CdS$ целесообразно связать с образованием потенциальных барьеров на границах кристаллических зерен.

Механизм фотопроводимости тонких пленок PbS и твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ до конца не установлен. В работе [37] была предложена следующая модель: на поверхности частиц PbS в межкристаллитных прослойках имеются инверсионные слои, существование которых обусловлено наличием примесных фаз и обладающих иным типом проводимости. В результате образуется инверсионный канал, в котором и происходит транспорт носителей заряда и осуществляется токоперенос. Поскольку сульфид кадмия обладает электронной проводимостью [38], а синтезированные нами полупроводниковые слои имеют акцепторную, в качестве таких инверсионных прослоек могут выступать наночастицы индивидуальной фазы CdS. При освещении пленки пучком света 100 мВт/см^2 генерируемые в объеме кристаллитов электроны и дырки разделяются в пространстве при диффузии к поверхности кристаллитов. Пространственное разделение препятствует рекомбинации фотодырок и фотоэлектронов, поэтому время их жизни существенно возрастает по сравнению с объемным, увеличивается и фототок. Таким образом, наночастицы CdS могут играть важную роль в осуществлении механизма фотопроводимости в обсуждаемых слоях.

Однако существует предельное значение толщины такого „канала“, когда диффундирующие электроны начинают рекомбинировать с дырками структуры частиц CdS, источником которых являются дефекты решетки. Сопротивление полупроводникового слоя возрастает, а фоточувствительность уменьшается.

4. Заключение

Путем совместного химического осаждения сульфидов PbS и CdS из этилендиамин-цитратной реакционной смеси при варьировании концентрации соли $CdCl_2$ от 0.16 до 0.22 моль/л получены тонкие пленки трехкомпонентных соединений $CdPbS$ с хорошей адгезией к ситалловой подложке. Рентгеновской дифракцией установлено формирование на подложке пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0 < x \leq 0.05$) с кубической структурой B1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), а также аморфного сульфида кадмия. При достижении содержания $CdCl_2$, равного 0.22 моль/л, наряду с поликристаллическим $Cd_xPb_{1-x}S$ ($x = 0.05$) образуется кристаллическая фаза CdS с кубической структурой B3 (пр. гр. $F43m$). Полнопрофильным анализом рентгенограмм с использованием компьютерного моделирования в программе FullProf рассчитаны их структурные характеристики (текстурированность, микродеформации, область когерентного рассеяния). EDX анализом установлено превышение содержания кадмия в синтезированных пленках по сравнению с его количеством, оцененным рентгеновской дифракцией, связанное с образованием от 0.3 до 7 мол% аморфного CdS. Показано, что повышение концентрации хлорида кадмия в реакционной ванне до некоторой критической концентрации (0.22 моль/л) порождает направленный макроскопический процесс формирования кристаллической фазы сульфида кадмия с содержанием в слое до 94 мол%.

Экстремальный характер зависимости вольтовой чувствительности при повышении концентрации хлорида кадмия в реакционной ванне связан с достижением определенного соотношения твердого раствора $Cd_{0.042}Pb_{0.958}S$ (98%) и аморфного сульфида кадмия (2%) в тонкопленочном слое. При этом с увеличением аморфной фазы сульфида кадмия темное сопро-

тивление пленок монотонно повышается от 2 до 80 МОм на квадрат.

Облученность световым потоком 100 мВт/см² обеспечивает повышение в синтезированных пленках отношения I_l/I_d в ~ 2.4 – 5.6 раз, коррелирующего с увеличением содержания в них аморфной фазы CdS от 0.3 до 7 мол%. Высказано предположение о возможности образования в пленках гетероструктур CdS/Cd_xPb_{1-x}S.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-48-660041p_a и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № Н687.42Б.223/20, тема „Поток“ № АААА-А18-118020190112-8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, М.Ю. Порхачев, О.А. Мокроусова. Пожаровзрывобезопасность, **24** (9), 67 (2015).
- [2] E. Pentia, V. Draghici, G. Sarau, B. Mereu, L. Pintilie, F. Sava, M. Popescu. J. Electrochem. Soc., **151** (11), G729 (2004).
- [3] A. Ounissi, N. Ouddai, S. Achour. EPJ. Appl. Phys., **37** (3), 241 (2007).
- [4] B. Touati, A. Gassoumi, C. Guasch, N.K. Turki. Mater. Sci. Semicond. Proc., **67**, 20 (2017).
- [5] G.H.T. Au, W.Y. Shih, S.-J. Tseng, W.-H. Shih. Nanotech., **23**, 275601 (2012).
- [6] G.-L. Tan, L. Liu, W. Wgu. AIP Advances, **4** (6), 067107 (2014).
- [7] P.L. Nichols, Z. Liu, L. Yin, S. Turkdogan, F. Fan, C.Z. Ning. Nano Lett., **15** (2), 909 (2015).
- [8] E.M. Nasir, I.S. Naji. Aust. J. Basic & Appl. Sci., **9** (20), 364 (2015).
- [9] C. Rajashree, A.R. Balu, V.S. Nagarethinam. Surf. Eng., **31** (4), 316 (2015).
- [10] M. Kamruzzaman, R. Dutta, J. Podder. Semiconductors, **46** (7), 957 (2012).
- [11] A.R. Patil. JETIR, **6** (3), 570 (2019).
- [12] L.N. Maskaeva, E.V. Mostovshchikova, I.V. Vaganova, V.F. Markov, V.I. Voronin, A.D. Kutyavina, I.N. Miroshnikova, E.G. Vovkotrub. Thin Sol. Films, **718**, 138468 (2021).
- [13] E. Rabinovich, E. Wachtel, G. Hodes. Thin Sol. Films, **517** (2), 737 (2008).
- [14] M. Barote, A. Yadav, E. Masumdar. Chalcogenide Lett., **8** (2), 129 (2011).
- [15] Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина, В.Ф. Марков, И.В. Ваганова, В.И. Воронин. ЖОХ, **88** (2), 319 (2018).
- [16] M.A. Barote, S.S. Kamble, L.P. Deshmukh, E.U. Masumdar. Ceram. Int., **39**, 1463 (2013).
- [17] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование, эксперимент (Екатеринбург, УрО РАН, 2006).
- [18] V. Rakovics. MRS Proceedings, **900E**, (2005).
- [19] K.E. Suryavanshi, R.B. Dhake, A.M. Patil, M.R. Sonawane. Optik, **218**, 165008 (2020).
- [20] Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина, М.А. Пономарева, А.А. Рожина, П.О. Михневич, В.Ф. Марков. Буллеровские сообщения, **46** (5), 80 (2016).
- [21] H.M. Rietveld. J. Appl. Crystallogr., **2** (2), 65 (1969).
- [22] D.L. Bush, J.E. Post. Rev. Miner., **20**, 369 (1990).
- [23] J. Rodrigues-Carvajal. Physica B, **192** (1–2), 55 (1993).
- [24] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, **49** (6), 363 (2008).
- [25] M. Lach-hab, D.A. Papaconstantopoulos, M.J. Mehl. J. Phys. Chem. Solids, **63**, 833 (2002).
- [26] A.D. Kutyavina, L.N. Maskaeva, V.I. Voronin, I.A. Anokhina, V.F. Markov. СТА, **8** (2), 20218210 (2021).
- [27] J.A. Corll. J. Appl. Phys., **35** (10), 3032 (1964).
- [28] K. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi. Solid State Chem., **33**, 197 (1980).
- [29] А.В. Чичагов, Л.В. Сипавина. Параметры ячеек твердых растворов (М., Наука, 1982).
- [30] L. Vegard. Zeitschrift Phys., **5**, 17 (1921).
- [31] A.R. Denton, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. A, **43**, 3161 (1991).
- [32] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel. Cryst. Res. Technol., **39** (12), 1115 (2004).
- [33] Л.Е. Шелимова, В.Н. Томашик, В.И. Грицыв. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb) (М., Наука, 1991).
- [34] А.С. Курлов, А.И. Гусев. Физика и химия стекла, **33** (3), 383 (2007).
- [35] Л.Н. Маскаева, И.В. Ваганова, В.Ф. Марков, А.Е. Бездетнова, А.Д. Селянина, В.И. Воронин, И.О. Селянин. ФТП, **55** (12), 1186 (2021).
- [36] Х.М. Сулаймонов, Х.Т. Йулдашев, О.Р. Нурматов, Т.И. Рахмонов, Х.Э. Мухаммадякубов. Изв. Ошского технологического ун-та, **3**, 180 (2019).
- [37] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **20** (1), 59 (1986).
- [38] R.Y. Petrus, H.A. Pchuk, A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, E.O. Zmiiivska. JAS, **126** (3), 220 (2019).

Редактор Г.А. Оганесян

Structure and properties of two-phase $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ films obtained by chemical deposition from the ethylenediamine-citrate system

A.D. Selyanina¹, L.N. Maskaeva^{1,2}, V.I. Voronin³,
I.O. Selyanin⁴, I.A. Anokhina⁵, V.F. Markov^{1,2}

¹ Ural Federal University
named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
620002 Yekaterinburg, Russia

² Ural State Fire Service Institute
of Emergency Ministry of Russia,
620062 Yekaterinburg, Russia

³ Miheev Institute of Metal Physics
of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
620108 Yekaterinburg, Russia

⁴ Institute of Solid State Chemistry
of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
620990 Yekaterinburg, Russia

⁵ The Institute of High Temperature
Electrochemistry of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
620137 Yekaterinburg, Russia

Abstract Polycrystalline films of $Cd_xPb_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.05$) substitutional solid solutions with a cubic structure $B1$ ($Fm\bar{3}m$ space group) containing amorphous cadmium sulfide were obtained by chemical bath deposition. Upon reaching a critical concentration of the cadmium salt in the reactor, the films consisted of two crystal phases: substitutional solid solution and cubic CdS with the $B3$ structure ($F4\bar{3}m$ space group). Scanning electron microscopy established the morphological features associated with the secondary nucleation and formation of the cadmium sulfide phase. The structural characteristics of the films have been calculated by a full-profile analysis of X-ray diffraction patterns. We have revealed the correlation between phase and elemental composition of $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ films with their voltage and current photosensitivity. Based on the received data, we have assumed the role of the individual CdS phase for the photoconductivity mechanism of $Cd_xPb_{1-x}S$ solid solutions.