

13,03

Особенности состава и морфологии пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, сформированных на различных подложках

© Л.Н. Маскаева^{1,2}, В.Ф. Марков^{1,2}, А.В. Поздин¹, В.И. Воронин³, М.В. Кузнецов⁴, О.А. Липина⁴

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

² Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: mln@ural.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2020 г.

В окончательной редакции 12 августа 2020 г.

Принята к публикации 13 августа 2020 г.

Проведено химическое осаждение из водных растворов пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ с кубической структурой $B1$ на подложках из монокристаллического кремния, ситалла, проводящего ПТО-покрытия и предметного стекла. Сравнительный анализ пленок, осажденных на подложки из различных материалов, выявил ряд особенностей, связанных с их морфологией, гранулометрическим, элементным и фазовым составом. Для повышения количественной оценки структурных параметров пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных на различных подложках, предложено профили дифракционных отражений описывать трех- или двухфазными моделями, с учетом фона диффузного рассеяния от аморфного материала либо исключением рефлексов от кристаллического материала подложки.

Рентгеновской дифракцией, РФЭ-спектроскопией и оптическими исследованиями показано, что синтезированные пленки содержат помимо фазы $Cd_xPb_{1-x}S$ примесные широкозонные соединения $Pb(OH)_2$, $PbCO_3 \cdot xPb(OH)_2$, CdS .

Ключевые слова: химическое осаждение, подложка, тонкие пленки, твердые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$, морфология, кристаллическая структура, оптические исследования.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50220.154

1. Введение

Актуальным объектом экспериментального и теоретического исследования уже не одно десятилетие являются тонкие пленки твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ на основе широкозонного CdS (2.42 eV) и сравнительно узкозонного PbS (0.41 eV) — благодаря их уникальным функциональным свойствам, легкости варьирования ширины запрещенной зоны и широкой востребованности в опто- и наноэлектронике [1,2], сенсорной технике [3–5] и гелиоэнергетике при создании преобразователей солнечного излучения [1,6–9]. Из многообразия физических и химических методов получения $Cd_xPb_{1-x}S$ исследователи отдают предпочтение химическому осаждению из водных растворов (CDB). Этот метод не требует применения сложного технологического оборудования, обеспечивая получение однородных тонкопленочных слоев на металлических, полупроводниковых и изолирующих подложках любой конфигурации [10–13].

Из большого объема исследований по получению пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ отметим наиболее интересные работы. Авторами публикаций [11,14–17] показано, что варьирование содержания солей металлов,

комплексообразующих агентов, сульфидизаторов, рН-среды, температуры и продолжительности химического осаждения позволяют довольно успешно управлять морфологией, составом, кристаллической структурой и полупроводниковыми свойствами пленок $Cd_xPb_{1-x}S$. В качестве доказательства образования тройных соединений $Cd_xPb_{1-x}S$ в статье [18] указано на непрерывное сжатие решетки галенита с ростом содержания в ней кадмия, а авторы работ [19,20] связывают эти изменения с возможностью регулирования электрических и оптических свойств синтезированных пленок. Так, в [20] показано, что осажденные пленки твердых растворов, богатые кадмием, обладают высоким коэффициентом оптического поглощения (10^4 cm^{-1}) и прямым типом перехода, а также шириной запрещенной зоны, непрерывно уменьшающейся с 2.47 до 0.49 eV со снижением содержания кадмия. Авторы статьи [21] отмечают, что слои $Cd_xPb_{1-x}S$ при долевой концентрации $x > 0.5$ демонстрируют слабую кристалличность и низкую фотопроводимость, а при $x < 0.5$, наоборот, пленки обладают хорошей кристалличностью при высокой фотопроводимости. Интересной особенностью химического синтеза пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, установленной авторами [22],

является выраженная асимбатная зависимость между содержанием в их составе кадмия (x) и линейными размерами формирующих пленки кристаллитов.

Для обеспечения воспроизводимости состава, структуры, полупроводниковых и фотоэлектрических свойств гидроксидически осажденных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ важен контроль их зарождения и начальных стадий роста, который во многом зависит от природы подложки, ее химического состава, текстуры, степени шероховатости. Характеристики подложки определяют число центров кристаллизации, размер и форму кристаллитов образующейся фазы, скорость ее формирования. В этой связи Андриевский [23] отмечал, что главную роль при взаимодействии формирующих пленку атомов с подложкой играют диполь-дипольное отталкивание и ван-дер-ваальсово притяжение. В зависимости от преобладания одного из них возможна либо конденсация материала в двумерные островки, либо однородное сжатие через последовательность упорядоченных структур. Кукушкин и Осипов подчеркивали [24], что формирование структурно-фазового состояния пленок при эпитаксиальном росте определяется, в частности, степенью шероховатости подложки, так как механизм гетерогенного зарождения и роста пленок зависит от количества поверхностных дефектов.

Однако анализ работ, посвященных получению пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ химическим осаждением, показал, что должного внимания природе подложки исследователями не уделяется. Так, при использовании в качестве подложек стекла, как правило, не комментируются его состав и характеристики [12,14,19,21]. В качестве исключения можно привести работу [25], в которой приведены размеры предметного стекла и даже фирма производитель (BlueStar, Polar Industrial Corporation, Mumbai).

Одним из доступных и широко используемых в микроэлектронике подложечных материалов, обеспечивающих хорошую адгезию к нему пленок $Cd_xPb_{1-x}S$, является ситалл. Так, ситалловые подложки марок СТ-50-1 и СТ-150-1-2 использовались в [4,5,18,21,22]. Известны работы по использованию в качестве подложек при осаждении пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ кремния, кварца, пористого стекла [10,26]. В монографии [10, с. 149] отмечено, что с увеличением продолжительности осаждения, обеспечивающей большее содержание сульфида кадмия в пленке, происходит рост текстурированности пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ вдоль оси [200] на всех исследованных типах подложек (кварц, ситалл, окисленный и монокристаллический Si). Наиболее текстурированные пленки получены на монокристаллическом кремнии, а менее — на подложках с термически нанесенным слоем SiO_2 . Результаты элементного анализа и рентгеновской дифракции слоев $Cd_xPb_{1-x}S$ свидетельствуют о том, что содержание сульфида кадмия в составе твердого раствора в пленках, осажденных на ситалле, на 3.0–5.0 mol.% меньше, чем в слоях, сформированных на пористом стекле. О применении в качестве подложечного материала упоминается также проводящее ИТО-покрытие [6,8]. Однако,

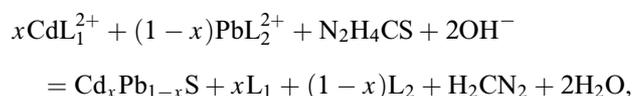
ни в отечественной, ни зарубежной литературе нет обобщающих работ по сравнительным исследованиям влияния материала подложки на состав, морфологию и кристаллическую структуру пленок $Cd_xPb_{1-x}S$.

В связи с этим настоящая работа посвящена выявлению и сравнительному анализу морфологических и структурных особенностей тонких пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ химически осажденных на подложки различной природы.

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ синтезировали методом химического осаждения из водных растворов ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, хлорида кадмия $CdCl_2$, цитрата натрия $Na_3C_6H_5O_7$, гидроксида аммония NH_4OH и тиомочевины $(NH_2)_2CS$. В реакционной смеси исходное содержание компонентов в mol/l составляло: $CdCl_2$ — 0.06, $Pb(CH_3COO)_2$ — 0.04, NH_4OH — 4.5, $Na_3C_6H_5O_7$ — 0.3, $(NH_2)_2CS$ — 0.58. Основными комплексообразующими агентами, регулирующими скорость осаждения твердой фазы, выступали цитрат-ионы $C_6H_5O_7^{3-}$ (L_2) для свинца и аммиак NH_3 (L_1) для кадмия. Осаждение пленок проводили в течение 30 min при 353 K в термостате марки ТС-ТБ-10 в герметичных реакторах из молибденового стекла. Точность поддержания температуры синтеза составляла $\pm 0.1^\circ$. В качестве подложек в работе использовали ситалл марки СТ-50-1, монокристаллический кремний марки КЭФ (111), предметное стекло, проводящее ИТО-покрытие $(In_2O_3)_{0.9}(SnO_2)_{0.1}$, нанесенное на стекло. Подготовку подложек к осаждению пленок и очистку их от поверхностных загрязнений проводили с учетом их химического состава. Поверхность ситалла и предметного стекла обезжировали в хромовой смеси при 343 K в течение 20 min, кремний выдерживали 5 min в 45%-ном растворе KOH, а для проводящего слоя ИТО использовали ультразвуковую очистку в течение 2 min.

В основе образования твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ лежит химический процесс



где L_1 , L_2 — лиганды для ионов кадмия Cd^{2+} и свинца Pb^{2+} .

Толщину полученных пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4М с погрешностью измерения 20%.

Микроструктуру и элементный анализ пленок изучали с использованием растровых электронных микроскопов MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 kV и JEOL JSM-5900 LV с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EDS Inca Energy 250.

Размер частиц определяли с помощью программного обеспечения Measurer с дальнейшей обработкой данных в пакете прикладных программ Microsoft Office Excel 2013 и Origin 9.0.

Оценка состава и химического состояния элементов на поверхности полученных пленок и после травления пучком ионов аргона (4 keV) проводилась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием электронного спектрометра ESCALAB MK II. Вакуум в спектрометре во время записи спектров поддерживался на уровне 10^{-8} Па. В качестве источника монохроматического рентгеновского излучения выступал магниевый анод (излучение $MgK\alpha$, 1253.6 eV). Калибровка спектрометра осуществлялась по линии C1s-углерода от поверхностных углеводородных загрязнений (284.5 eV). Ионное травление пленок проводили в течение 1, 4 и 10 min со скоростью 3 nm/min.

Рентгеновские спектры осажденных пленок снимали в интервале углов $2\theta = 20-100$ градусов с шагом 0.01 градуса и скоростью съемки 0.5 min^{-1} с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония). Для уточнения структурных параметров пленок использовали метод полнопрофильного анализа Ритвелда [27,28] с использованием программы Fullprof [29]. Для разделения вкладов размера зерен и деформации в ширину дифракционных отражений использовали уравнение Уильямсона–Холла (*conventional Williamson–Hall plot*) [30]

$$\beta \times \cos \Theta = 0.9\lambda/D + 4\varepsilon \times \sin \Theta,$$

где D — средний размер областей когерентного рассеяния, принимаемого за средний размер частиц, β — полуширина рефлекса в радианах, λ — длина волны используемого рентгеновского излучения, $\varepsilon = \Delta d/d$ — деформация, d — межплоскостное расстояние.

Спектры пропускания сняты в видимой и ближней ИК-областях на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. В качестве источника возбуждения для съемки в видимой и ближней ИК-области использовали галогеновую лампу.

Тип проводимости пленок определяли по знаку термоэдс при создании градиента температуры в области зондовых контактов.

3. Результаты и обсуждения

Электронно-микроскопические изображения совместно осажденных пленок CdS и PbS толщиной 180–190 nm, полученных химическим осаждением на подложках из монокристаллического кремния (*a*), ситалла (*b*), предметного стекла (*c*) и проводящего ИТО-покрытия, нанесенного на стекло (*d*), иллюстрирует рис. 1.

Исследование микроструктуры синтезированных пленок показало, что наиболее плотная однородная пленка, полностью покрывающая подложку, формируется на ориентированном (111) кремнии. Она сформирована из расположенных под небольшим углом к поверхности пирамидок со средними размерами 30–100 nm (рис. 1, *a*). Кристаллическая структура кремния с достаточно однородной поверхностью обеспечивает формирование слоя с высокой частотой зародышеобразования, что ведет к уменьшению размера частиц и их уплотнению.

Ситалл СТ-50-1, представляющий собой стеклокерамический материал с полукристаллической структурой, в отличие от кремния не имеет однородной ориентации активных центров, на которых происходит формирование пленки CdPbS. Поэтому пленка на ситалле не полностью покрывает поверхность подложки. Покрытие состоит из мелких пирамидок со сглаженными гранями, образующими друзы, которые располагаются на поверхности или примыкая к более крупным кристаллитам, растущим перпендикулярно поверхности подложки (рис. 1, *b*).

Пленка CdPbS, выращенная на поверхности стекла, покрытого электропроводящим слоем ИТО, представляет собой неоднородную микроструктуру со степенью сплошности 80–85%. Покрытие включает небольшое число отдельных кристаллитов, между которыми располагаются друзы из пирамидок со сглаженными гранями в форме цветкообразных агрегатов (рис. 1, *c*). Такая неоднородность обусловлена, вероятно, двумя причинами: во-первых, слой ИТО, имеющий толщину всего ~ 70 nm нанесен на аморфную подложку и во многом повторяет особенности ее поверхности, и, во-вторых, состав покрытия, включающий оксид индия и диоксид олова локально неоднороден. Некоторые авторы [31,32] в этой связи отмечали, что слой ИТО, нанесенный на стекло, наряду с кристаллической структурой может включать и аморфные участки.

Пленка CdPbS (рис. 1, *d*), выращенная на предметном стекле и покрывающая не более 65–70% его поверхности, состоит из хорошо оговоренных треугольных пирамид, растущих хаотично на подложке. Большинство пирамид достаточно крупные (с размером ребра грани 300–500 nm), а между ними расположены более мелкие с размерами 30–120 nm. Образование крупных хорошо оговоренных образований обусловлено, вероятно, наличием значительного энергетического барьера при формировании пленки на аморфной подложке, не имеющей большого числа активных центров. В этой связи процесс зародышеобразования осуществляется с участием относительно малого числа зародышей, характеризующихся устойчивым ростом.

При описании микрофотографий необходимо иметь в виду, что морфология пленок определяется не только образовавшимися геометрическими формами, но и возможным присутствием в слое примесных фаз, которые не фиксирует растровая электронная микроско-

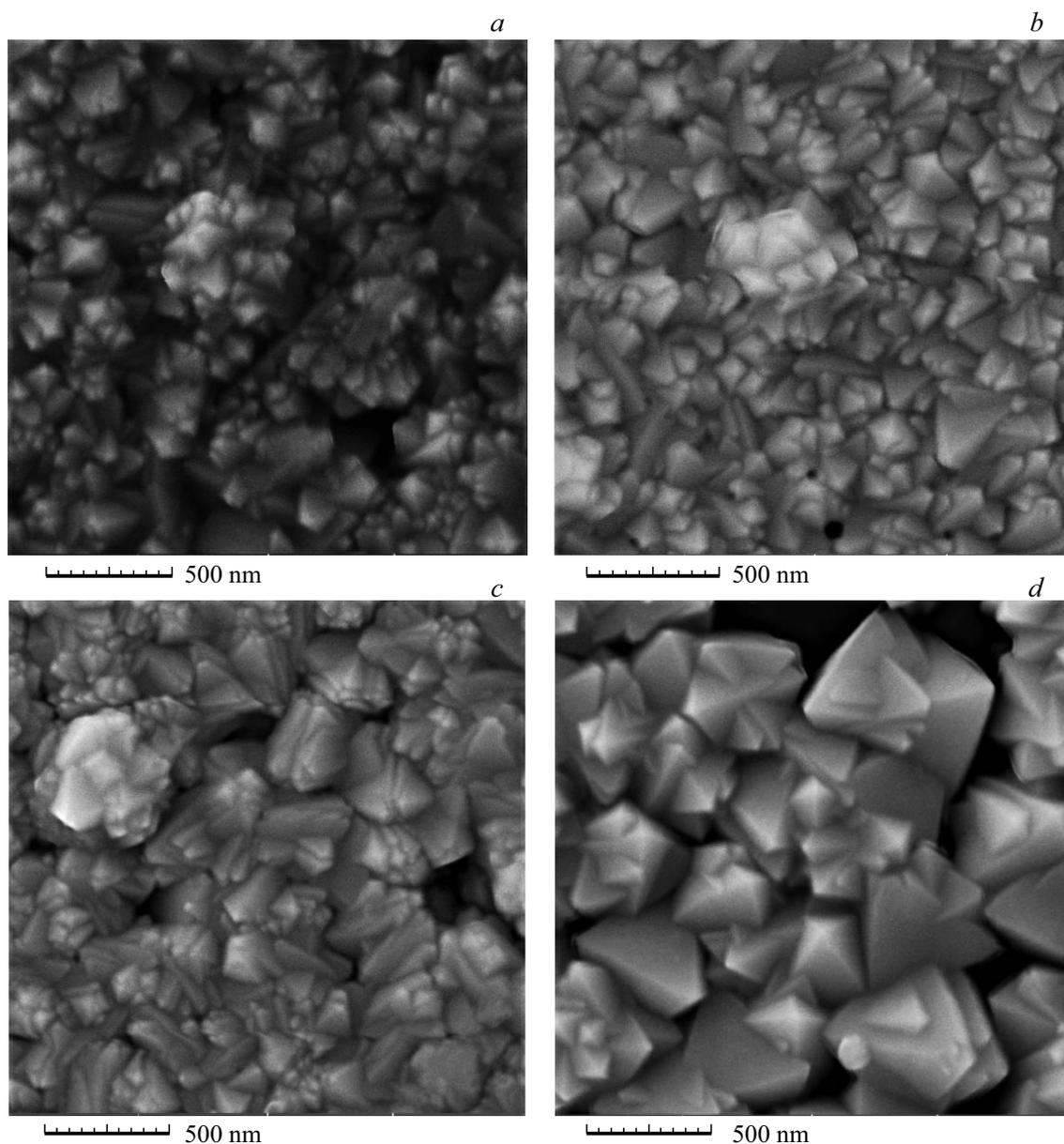


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS, синтезированных в течение 30 min при 353 K на подложках из кремния (*a*), ситалла (*b*), стекла + ИТО (*c*) и предметного стекла (*d*).

пия. Ранее [10] нами было установлено, что зарождение пленки твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ начинается с образования аморфных фаз сульфида кадмия CdS ($SP = 1.6 \cdot 10^{-28}$ [33]), либо гидроксида свинца $Pb(OH)_2$ ($SP = 6.57 \cdot 10^{-16}$ [33]), причем последний может карбонизироваться с образованием малорастворимого основного карбоната свинца $PbCO_3 \cdot xPb(OH)_2$.

Интерпретация экспериментальных результатов распределений частиц на различных подложках по размерам путем обработки микроизображений с помощью программы Measurer 1.00 и дальнейшей обработки данных в программе Origin 2018 приведена на рис. 2.

Видно, что пленки, полученные на поверхности подложек с кристаллической структурой (кремний (111)

и ситалл), имеют бимодальное распределение частиц по размерам с максимумом нанодисперсий 25–50 nm, составляющих от общего количества частиц 62 и 49% соответственно (рис. 2, *a* и *b*). Второй максимум отвечает размерам частиц 180–200 nm с содержанием этой фракции 7 и 17% соответственно для кремния и ситалла. Достаточно высокая доля наночастиц на поверхности кремниевой подложки обусловлена, как отмечалось выше, высокой скоростью образования на ее поверхности зародышей (рис. 2, *a*). При осаждении на ситалле, как видно из гистограммы, пленка содержит меньшее количество наночастиц, что можно объяснить более сложным рельефом ее поверхности и полукристаллической структурой (рис. 2, *b*).

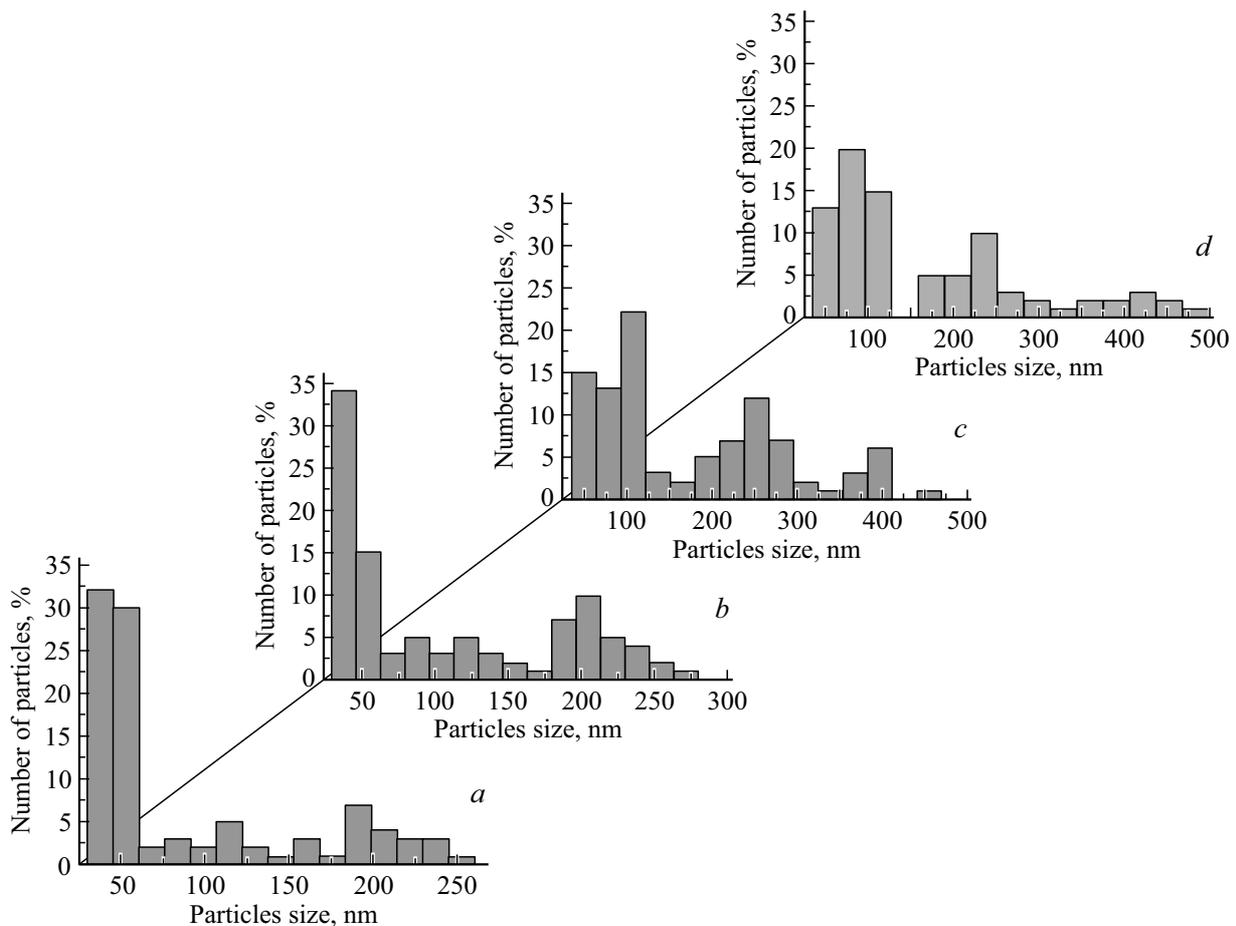


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц CdPbS по размерам, синтезированных на подложках из кремния (a), ситалла (b) стекла + ITO (c) и предметного стекла (d).

Аморфным подложкам характерен полимодальный характер распределения частиц по размерам, кривые распределения которых имеют широкий размерный диапазон частиц с отсутствием четко выраженных максимумов. Доля частиц, формирующих слой на поверхности ITO-покрытия (рис. 2, c) и предметного стекла (рис. 2, d), в зависимости от их размера соответственно равна 28 и 33% для частиц в диапазоне 25–100 nm, ~ 20 и 10% (225–250 nm) и ~ 12 и 13% (350–450 nm).

Для установления элементного состава синтезированных пленок был проведен локальный энергодисперсионный микроанализ (EDX) по всей площади поверхности слоев не менее чем в 10 точках. Слои анализировали на содержание свинца, кадмия, серы и кислорода. Результаты элементного анализа, приведенные в табл. 1, позволяют заключить, что природа материала подложки оказывает незначительное влияние на состав пленок. Так, относительное содержание свинца в них составило от 43.47 до 46.04 at.%, а кадмия — от 4.54 до 7.09 at.%.

Содержание серы в исследуемых образцах пленок находилось в интервале от 43.83 до 45.96 at.%, а кислорода — 3.36–4.86 at.%. Количественное соотношение в пленках между суммой металлов (Cd + Pb) и

Таблица 1. Элементный состав пленок CdPbS, полученных гидрохимическим осаждением на подложках различной природы

Подложка	Содержание элементов, at.%			
	на поверхности			
	O±0.10	S±0.14	*Cd±0.10	Pb±0.23
Монокристаллический кремний	3.36	45.26	6.84	44.54
Ситалл	3.62	45.75	7.16	43.47
Стекло + ITO	4.71	43.83	5.42	46.04
Предметное стекло	4.86	44.23	7.09	43.82

Примечание. * Среднее содержание кадмия приведено без учета в отдельных глобулах.

суммой элементов главной подгруппы шестой группы периодической системы Д.И. Менделеева (S + O) составляет 1.03–1.06, т.е. существует незначительный избыток металлов. Таким образом, наряду с образо-

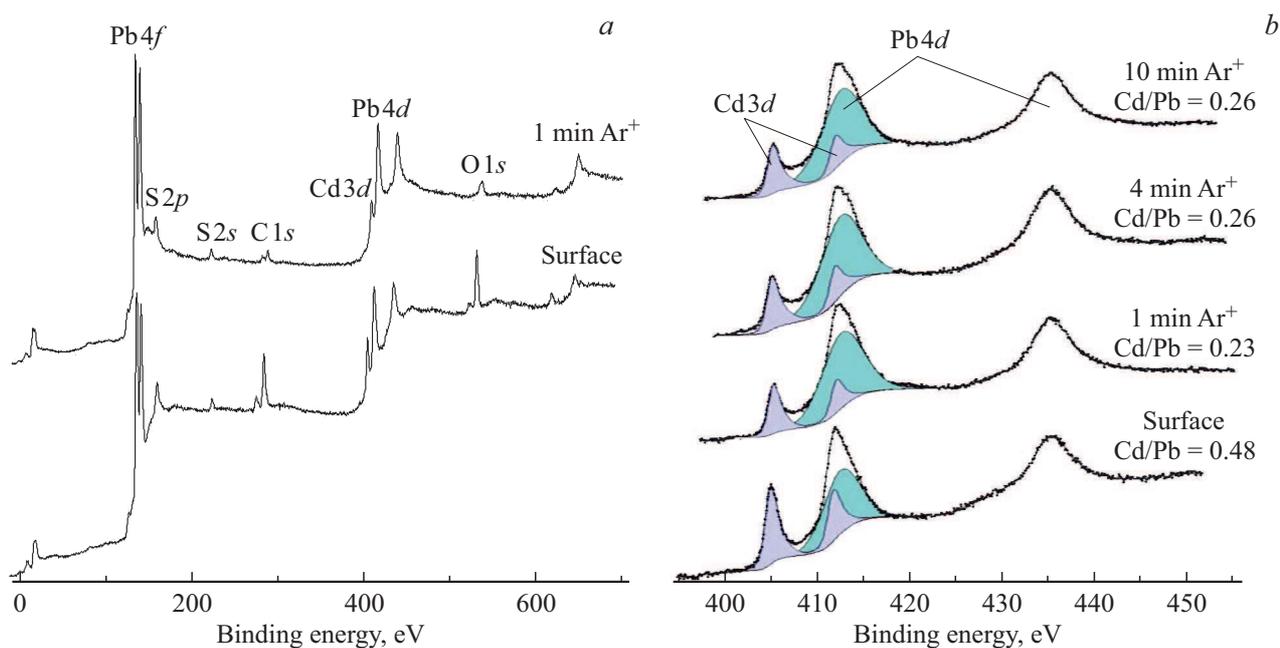


Рис. 3. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности пленок CdPbS до ионного травления и после травления пучком Ar^+ в течение 1 min (a), а также участок 400–450 eV Cd3d и Pb4d после травления в течение 1, 4 и 10 min (b).

ванием сульфидов металлов, возможно существование в пленке и оксидных форм металлов. Стоит обратить внимание на то, что в обсуждаемых слоях в отдельных глобулах обнаружено сравнительно большое содержание кадмия (от 23.92 до 30.33 at.%) при содержании свинца 27.26–20.91 at.%, что может указывать на возможное присутствие индивидуальной фазы CdS.

Для анализа химического (валентного) состояния атомов свинца, кадмия, серы, кислорода, а также примесного углерода в пленке CdPbS, осажденной на подложке из ситалла толщиной 180 nm, исследованы спектры электронных уровней Pb4d, Pb4f, S2p, S2s, O1s и C1s.

Записанные обзорные РФЭ-спектры поверхности пленки CdPbS до и после ионного травления поверхности пучком ионов аргона в течение 1 min (a), а также участок 400–450 eV Cd3d и Pb4d (b) приведены на рис. 3.

В работе проведен качественный и оценочный количественный элементный состав в слое на глубине 6, 12 и 60 nm после нескольких последовательных ионных распылений. Как видно из рисунка, в обзорных спектрах до и после травления 1 min наблюдаются фотоэлектронные линии элементов Pb, Cd, S, O и C. За счет высокого сечения фотоионизации в спектрах доминируют состояния Pb4f и Pb4d-свинца, также присутствуют максимумы от Cd3d, S2p- и S2s-серы, O1s-кислорода, C1s-углерода.

Отметим, что наиболее интенсивные полосы Cd3d-кадмия частично перекрываются линиями Pb4d_{5/2}-свинца. Разделить эти линии удастся, используя известные данные по расщеплению состояний Cd3d_{5/2} и Cd3d_{3/2} на 6.8 eV и соотношению площадей этих линий как 5/3.

В итоге установлено, что интенсивность полос свинца увеличивается, а линий кадмия уменьшается по мере удаления от поверхности пленки на глубину до 60 nm после ионного травления. Соотношение между кадмием и свинцом (Cd/Pb) уменьшается от 0.46 на поверхности пленки до 0.26 на глубине 60 nm. Энергия связи линии Cd3d_{5/2} составляет 405.1 eV, что близко к таковой в CdS [34].

Соотношение серы к свинцу определяли по состояниям S2p и Pb4f. Оно последовательно снижается от 0.92 на поверхности до 0.75 после 10 min ионного травления пленки. Энергия связи S2p_{3/2}-серы составляет 160.7 eV, а Pb_{7/2}-свинца — 137.5 eV. Эти значения близки к таковым в PbS [35]. Регистрируемые близкие по энергии линии (137.8–138.0 eV) согласно [36–38] отвечают продуктам окисления свинца, которые представлены смесью его гидроксида Pb(OH)₂ и гидрокарбонатов PbCO₃ · xPb(OH)₂.

В РФЭ-спектрах O 1s-уровня кислорода можно также выделить две полосы, максимумы которых находятся в интервале значений энергии связи 531.3–531.4 eV, которые согласно [37] могут быть отнесены к гидроксиду свинца Pb(OH)₂.

На поверхности пленок присутствует кислород как в связанной, так и в слабосвязанных химических формах. Соотношение O/Pb сокращается с 1.5 на поверхности до 0.19 после 1 min травления и далее остается неизменным до исследованной глубины 60 nm. Даже на „большой“ глубине в спектрах O1s наблюдаются слабые полосы от химически связанных с металлами форм и слабосвязанными формами, например, углеводородными поверхностными загрязнениями и гидроксидами. При-

Таблица 2. Состав поверхностных слоев пленок CdPbS по данным РФЭС

Условия анализа	Элемент, at.%			
	Pb	Cd	S	O
surface	25.6	12.4	23.5	38.4
Ar ⁺ , 1 min	48.8	10.8	31.2	9.3
Ar ⁺ , 4 min	43.4	11.1	37.2	8.2
Ar ⁺ , 1 min	45.7	11.6	33.8	8.7

существование примеси карбоната свинца установлено на поверхности пленок, так, в спектрах C1s углерода обнаруживается характерная для него линия при 287.7 eV [37], а в спектре O1s-кислорода в единой широкой полосе не исключается составляющая в области 533 eV. После 1 min ионного травления в спектре C1s-углерода максимум от предполагаемого карбоната свинца отсутствует.

Нами ранее [10] было показано, что включение кислорода в пленку происходит как за счет образования гидроксидных фаз металлов на начальной стадии формирования слоя, так и за счет вхождения в процессе роста кислородсодержащих компонентов реакционной смеси путем включения в межкристаллитные промежутки, либо их адсорбции. Содержание кислорода в пленке на расстоянии ~ 120 nm от поверхности подложки, как сообщается в [39] колеблется от 2 до 8 at.%.

В табл. 2 приведен оценочный элементный состав поверхности пленок CdPbS до и после травления пучком Ar⁺ в течение 1, 4 и 10 min, установленный методом РФЭС. Нами исключен из рассмотрения углерод, который в основном присутствует на поверхности в виде углеводородных загрязнений.

Результаты РФЭС анализа свидетельствуют об увеличении содержания свинца по мере удаления от поверхности пленки в 1.7–1.9, а серы в 1.3–1.6 раза при почти постоянном содержании кадмия (12.4–10.8 at.%) и резком снижении концентрации кислорода от 38.4 до 8.2–9.3 at.%. Это служит косвенным доказательством образования как сульфидов свинца и кадмия, так и кислородсодержащих соединений металлов, вероятнее свинца.

Кристаллическую структуру совместно осажденных пленок сульфидов свинца и кадмия CdPbS на подложках различной природы изучали методом рентгеновской дифракции. На рентгенограммах синтезированных пленок, приведенных на рис. 4, присутствуют основные дифракционные отражения кубической фазы B1 с пр. гр., относящиеся к твердым растворам замещения $Cd_xPb_{1-x}S$, и рефлексы, принадлежащие подложкам ситалла (TiO₂ и кордиерита), кремния (111) и слою ИТО на стекле. Поскольку предметное стекло является изотропным (аморфным) материалом, в котором отсутствует периодичность строения и дальний порядок в структуре,

дополнительных рефлексов на рентгенограмме пленки, осажденной на эту подложку, обнаружено не было.

Количественный анализ рентгенограмм, выполненный методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного пакета Fullprof, свидетельствует о различном соотношении интенсивностей дифракционных отражений, отчетливо наблюдаемых для (111) и (200). Так, отношение интенсивностей рефлексов I_{200}/I_{111} на кремнии (рис. 4, a) и на ИТО-покрытии (рис. 4, b) близко к трем, тогда как на ситалле примерно равно двум (рис. 4, c). Для стекла интенсивности этих рефлексов почти одинаковы, что характерно для порошкового (нетекстурованного) образца. Это обусловлено преимущественной кристаллографической ориентацией зерен в изучаемых пленках. Наиболее текстурированная пленка в направлении [200] синтезирована на кремнии с коэффициентом текстуры $T_{(200)}$, равным 40.4%, несколько меньше текстурированность на подложках с ИТО-покрытием (38%) и ситалле (29.2%). Минимальное значение коэффициента текстуры $T_{(200)}$ (2.2%) наблюдается на аморфной подложке из предметного стекла (табл. 3).

Разностные кривые на рис. 4 свидетельствуют о хорошем согласии экспериментальных и расчетных рентгенограмм пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, осажденных на подложки из ситалла (a), проводящего ИТО-покрытия (b), предметного стекла (c) и монокристаллического кремния (111) (d). Профиль дифракционных отражений моделировали функцией псевдо-Фойгта, но при описании профилей каждой рентгенограммы была использована своя модель. Так, рентгенограмму пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ на подложке из ситалла описание проведено с учетом трехфазной модели: основная матрица с кубической решеткой B1 и дополнительные оксиды титана TiO₂ и кордиерит. Правильность такой модели подтверждает рис. 4, a. Для описания рентгенограммы пленки $Cd_xPb_{1-x}S$ на подложке с проводящим слоем ИТО (рис. 4, b) была применена двухфазная модель, учитывающая фазу оксида индия In₂O₃. Для образца на предметном стекле был учтен фон в виде диффузного рассеяния от аморфного материала с одной фазой B1 (рис. 4, c). Наконец на рентгенограмме тонкопленочного слоя $Cd_xPb_{1-x}S$ на кремниевой подложке Si (111) области углов, где наблюдались рефлексы от подложки (отмечены *), были исключены из анализа (рис. 4, d). Благодаря использованию таких моделей была повышена точность при описании профилей экспериментальных рентгенограмм и соответственно структурных параметров пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, осажденных на исследуемых в работе подложках.

Дифракционные отражения, наблюдаемые на рентгенограммах всех синтезированных тонкопленочных слоев, уширены по сравнению с эталонным разрешением прибора из-за малого размера частиц и наличия в пленках микронапряжений. Разделение размерного и деформационного вкладов в уширение отражений и оценка среднего размера областей когерентного

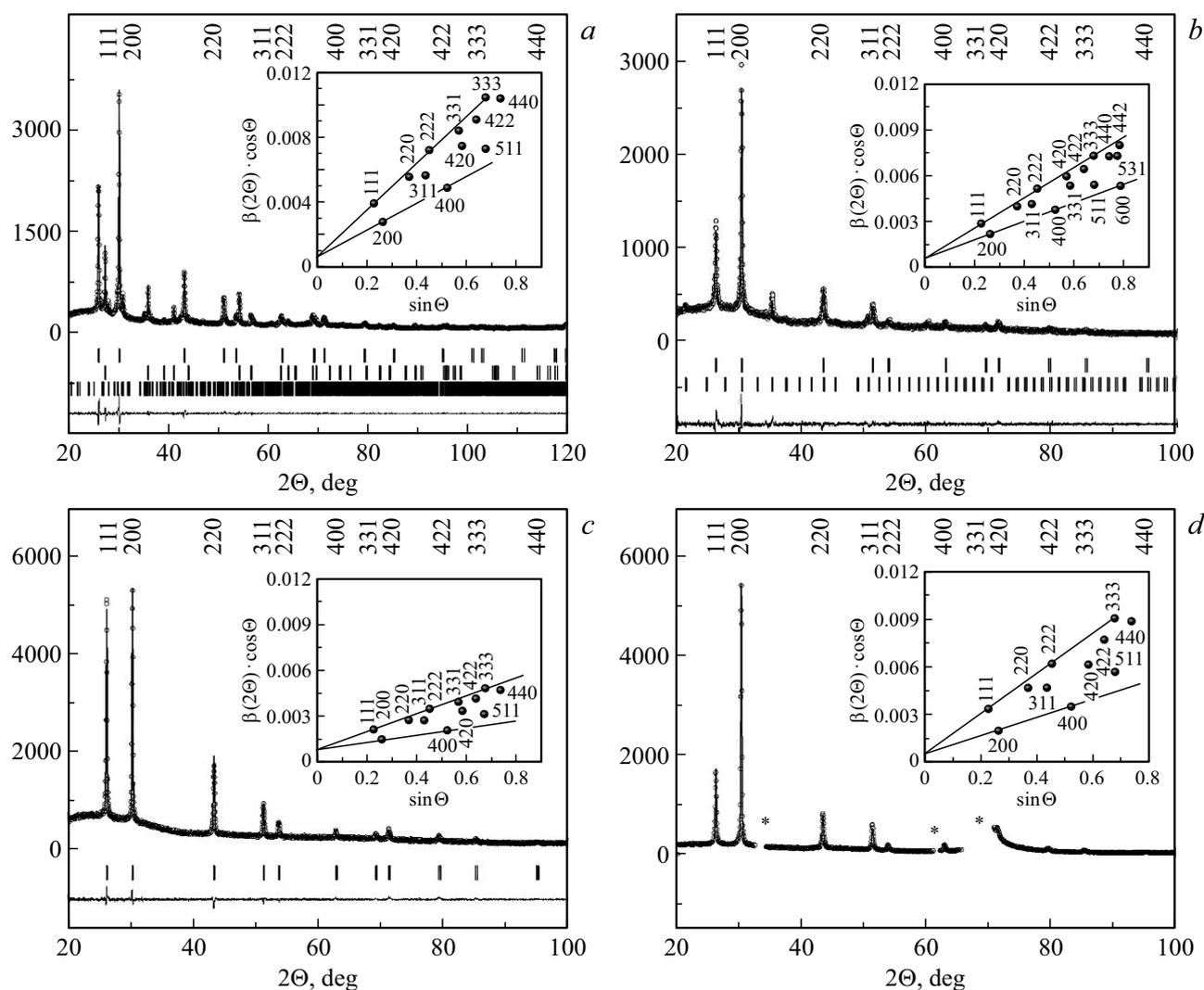


Рис. 4. Экспериментальные (кружки) и расчетные (огibaющие линии) рентгенограммы пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на подложки из ситалла (а), средние штрихи — фаза TiO_2 , нижние — кордиерит, стекла с нанесенным слоем ИТО (б), нижние штрихи — фаза In_2O_3 ; предметного стекла (с); кремния (111) (д), из анализа исключены области углов с рефлексами кремния Si. В нижней части рисунка приведена разность между экспериментальной и расчетной рентгенограммами. Штрихами показаны угловые положения рефлексов фазы B1 и подложек. На вставке в одинаковом масштабе показана зависимость $\beta(2\theta) \cos \theta$ от $\sin \theta$.

$\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ рассеяния, принимаемого как средний размер (D) частиц, выполнено экстраполяционным методом Вильямсона–Холла.

Согласно оценке экспериментальной зависимости $\beta(2\theta) \cos \theta = f(\sin \theta)$ можно сделать вывод о том, что эквивалентные плоскости (111), (222) и (200), (400) отсекают на оси ординат примерно равные отрезки (см. рис. 4, вставки). Это говорит о том, что, во-первых, области когерентного рассеяния (D) имеют изотропную форму, а, во-вторых, их размеры близки. Об этом свидетельствуют результаты оценки среднего размера частиц в пленках твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на подложки из кремния (268 nm), стекла с ИТО-покрытием (243 nm), ситалла (230 nm) и предметного стекла (163 nm), приведенные в табл. 3, которые

удовлетворительно согласуются с данными электронной микроскопии.

Наблюдаемые уширения рефлексов обусловлены и внутренними микронапряжениями $\Delta d/d$ в объеме исследуемых пленок, а нерегулярность в расположении точек на вставках рис. 4 позволяет констатировать существование в них анизотропии напряжений. В частности, микронапряжения, возникающие в тонкопленочном слое $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, сформированном на стекле составляют $13.4 \cdot 10^{-4}$, ситалле ($26.5 \cdot 10^{-4}$) и кремнии ($34.1 \cdot 10^{-4}$). Наиболее деформированной оказалась пленка на стекле с ИТО-покрытием, микронапряжения в которой достигли $44.1 \cdot 10^{-4}$. Авторы работ [40,41] полагают, что деформационная анизотропия уширения рефлексов в образцах может быть вызвана наличием

Таблица 3. Параметр кристаллической решетки (a), концентрация кадмия в $Cd_xPb_{1-x}S$ (x), количество зерен с преимущественной ориентацией (200), параллельной плоскости пленки $T_{(200)}$, среднее значение микродеформаций по объему образца ($\langle \Delta d/d \rangle$) и размер областей когерентного рассеяния (D)

Тип подложки	Кремний	Стекло + ИТО	Ситалл	Предметное стекло
$a_{B1} \pm 0.00003, \text{ nm}$	0.59060	0.59082	0.59129	0.59128
x	0.059	0.055	0.045	0.045
x^*	0.069	0.063	0.052	0.052
$T_{(200)}, \%$	40.4	38	29.2	2.2
hkl	$\Delta d/d, \times 10^{-4}$			
111	39.8	44.6	32.4	16.9
200	15.1	20.2	17.2	6.8
220	35.3	39.9	29.3	15.0
311	29.4	34.0	25.5	12.6
222	39.8	44.6	32.4	16.9
400	15.1	20.2	17.2	6.8
331	—	41.4	30.2	15.6
420	29.6	34.2	25.6	12.7
422	35.3	39.9	29.3	15.0
333	39.8	44.6	32.4	16.9
511	22.6	27.2	21.3	9.8
440	35.3	39.9	29.3	15.0
$\langle \Delta d/d \rangle, \times 10^{-4}$	34.1	44.1	26.5	13.4
$D, \text{ nm}$	268	243	230	164

Примечание. * При использовании $a_{CdS} = 0.5516 \text{ nm}$ в кубической структуре $B1$.

дефектов и дислокаций при замещении более крупного атома свинца на меньший по размеру кадмий, способствуя уплотнению структуры, уменьшению длины связи и искажению кристаллической решетки сульфида свинца.

Судя по рентгенограммам, пленки твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ имеют кубическую $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру как и сульфид свинца PbS с периодом элементарной ячейки $0.5934(3) \text{ nm}$, определенным нами ранее [42]. Об образовании твердых растворов свидетельствует уменьшение периода a_{B1} кубической решетки сульфида свинца до 0.59060 (кремний), 0.59085 (стекло + ИТО), 0.59129 (ситалл), 0.59132 nm (предметное стекло) при замещении свинца кадмием (табл. 3). Параметры кристаллической решетки всех синтезированных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ меньше параметра пленки индивидуально-го PbS . Как известно [43], радиус иона кадмия Cd^{2+} (0.097 nm) меньше размера иона свинца Pb^{2+} (0.119 nm), что позволяет сделать вывод о реализации механизма замещения, а полученные результаты интерпретировать как образование твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$.

Следует отметить тот факт, что из-за малой толщины синтезированных пленок ($180\text{--}190 \text{ nm}$) и наличия текстурированности не удастся определить концентрацию кадмия. Поэтому состав твердого раствора был оценен по правилу Вегарда [44], согласно которому мольная

доля кадмия определяется как

$$x = (a_{PbS} - a_{TP3}) / (a_{PbS} - a_{CdS}),$$

где a_{PbS} , a_{CdS} , a_{TP3} — параметры кристаллических решеток сульфида свинца, сульфида кадмия и твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$.

Заметим, что правило Вегарда можно применять для расчета концентраций замещающих элементов в твердых растворах только при условии одинакового типа решетки индивидуальных фаз PbS и CdS . При нормальных условиях кристаллическая решетка CdS имеет кубическую $B3$ решетку с пр. гр. $F4\bar{3}m$ вюрцита или гексагональную $B4$ с пр. гр. $P6_3mc$ сфалерита, тогда как у PbS кристаллическая решетка типа $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). В этих структурах катионы металлов имеют различное окружение ближайших анионов серы: тетраэдрическое в вюрците или сфалерите и октаэдрическое в кубической $B1$ структуре, что не позволяет использовать параметр кубического сфалерита CdS в определении концентрации атомов кадмия в составе твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$. Однако в ряде работ [45–48] был синтезирован сульфид CdS с кубической решеткой $B1$ и определена его постоянная кристаллической решетки при атмосферном давлении и комнатной температуре — $a_{CdS} = 0.546 \text{ nm}$. Приведенное значение параметра кристаллической решетки в этой структуре, несмотря на

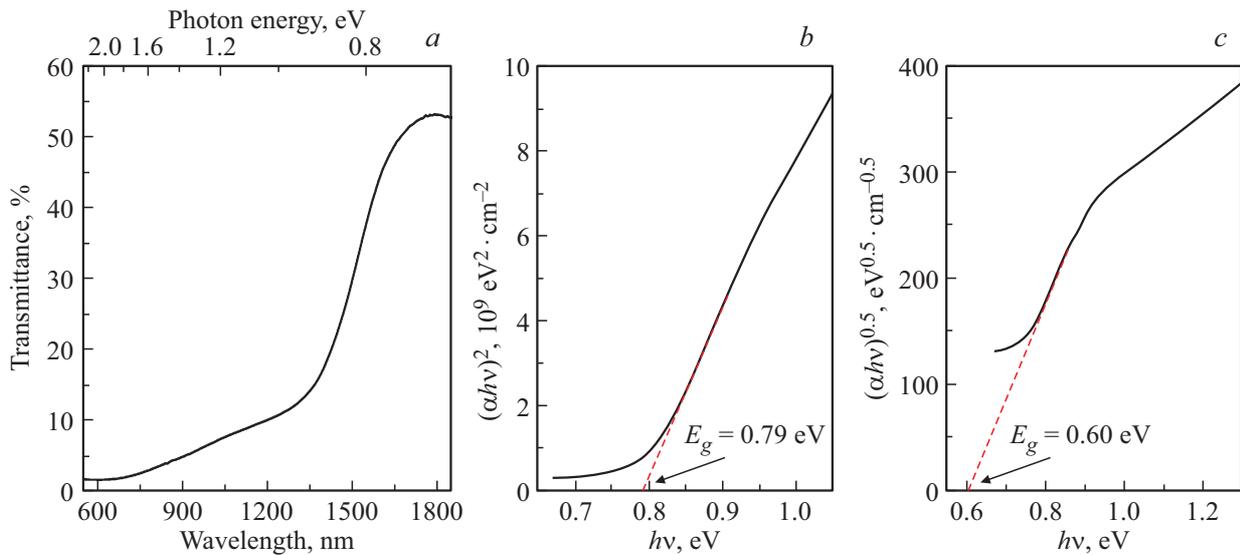


Рис. 5. Спектры светопропускания пленки $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ осажденной на предметное стекло (a) и графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g пленки из данных по светопропусканию для случая прямых (b) и непрямых переходов (c).

имеющийся разброс данных, согласуется с теоретическими оценками, проведенными нами при использовании эмпирического размера катионов Cd^{2+} в шестикратном окружении в решетке B1 [49]. Именно это значение и было использовано при расчете концентрации кадмия в синтезированных нами пленках. Составы синтезированных пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, рассчитанные по правилу Вегарда при использовании параметров кристаллической решетки PbS (0.5934(3) nm) и CdS (0.546 nm) приведены в табл. 3. В то же время в литературе существуют другие оценки параметра кристаллической решетки CdS со структурой B1. Так, например, по мнению ряда исследователей [50–52], считающих, что для наиболее точных расчетов содержания кадмия в составе твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ необходимо использовать постоянную кристаллической решетки CdS в структуре B1, равную 5.516 Å. Значения содержания кадмия при использовании в расчетах $a_{\text{CdS}} = 0.546 \text{ nm}$ (x) и $a_{\text{CdS}} = 0.5516 \text{ nm}$ (x*), приведенные в табл. 3, позволяют сделать вывод о том, что на ситалле и предметном стекле синтезированы пленки твердых растворов замещения, имеющие формульный состав $\text{Cd}_{0.045}\text{Pb}_{0.955}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.052}\text{Pb}_{0.948}\text{S}$), на стекле с ИТО-покрытием $\text{Cd}_{0.055}\text{Pb}_{0.945}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.063}\text{Pb}_{0.937}\text{S}$), на кремнии $\text{Cd}_{0.059}\text{Pb}_{0.941}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.069}\text{Pb}_{0.931}\text{S}$).

Полученные расчетные значения содержания кадмия в кристаллической решетке твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, несколько ниже, установленных EDX анализом, и примерно в 2 раза определенных РФЭС (табл. 1).

Учитывая вхождение в состав осажденных пленок по данным рентгеновского, элементного и РФЭС анализа примесных аморфных фаз, большой интерес представляло определение одного из фундаментальных параметров полупроводникового соединения — его ширины

запрещенной зоны E_g . Рентгеновской дифракцией было показано, что составы твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ на различных подложках оказались близкими, поэтому для анализа оптических спектров была использована пленка, осажденная на предметное стекло, которое обладает высокой степенью прозрачности в исследуемом спектральном диапазоне. Изучение оптических характеристик свежесозданной пленки $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ проводили в интервале длин волн 550–1850 nm (0.67–2.25 eV).

На представленном рис. 5, a спектре светопропускания пленки $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ максимум пропускания $T_{\text{max}} = 53\%$ ($\alpha_{\text{min}} = 2.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) находится на длинах волн $\lambda > 1730 \text{ nm}$. Заметное уменьшение пропускания в интервале 640–1730 nm, вероятно, связано с увеличением вклада межзонных переходов в исследуемом тонкопленочном образце. При этом нельзя не отметить происходящее при $\lambda = 640\text{--}1300 \text{ nm}$ изменение характера спада. Подобное поведение ранее наблюдалось для слоя CdS [53] и объяснялось авторами как следствие низкой степени кристалличности пленки и формированием частиц нанометрового размера. При длинах волн 550–640 nm коэффициент поглощения α слоя $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ достигает своего максимального значения $1.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводникового слоя $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ для случая прямых и непрямых разрешенных переходов была определена по проекции касательной на ось абсцисс, построенной к графическим зависимостям $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ и $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (рис. 5, b, c). На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что поглощение света в образце может быть обусловлено как прямыми, так и непрямыми оптическими переходами, определен-

ное значение E_g при этом составляет 0.79 eV (рис. *b*) и 0.60 eV (рис. *5, c*) соответственно.

Используя результаты оптических исследований образующей пленки и значения ширины запрещенной зоны индивидуальных соединений, равные 0.40 eV PbS [54] и 2.39 eV CdS [55], был проведен расчет возможного ее состава в предположении, что слой представляет собой твердый раствор замещения $Cd_xPb_{1-x}S$. Расчет выполнен с использованием формулы

$$x = \frac{E_{gCdPbS} - E_{gPbS}}{E_{gCdS} - E_{gPbS}}$$

По результатам расчетов при $E_g = 0.79$ eV твердый раствор соответствует составу $Cd_{0.19}Pb_{0.81}S$, а при $E_g = 0.60$ eV — $Cd_{0.096}Pb_{0.904}S$. Различие с рассчитанным по рентгеновским данным составом твердого раствора $Cd_{0.045}Pb_{0.955}S$ ($Cd_{0.052}Pb_{0.948}S$) можно объяснить тем, что фазовый состав синтезированной пленки более сложный.

Исходя из литературных сведений и наших данных о наличии в пленках CdS и PbS прямых переходов, можно ожидать, что в исследованном твердом растворе более вероятен прямой тип переходов. Однако окончательные выводы можно сделать только после проведения квантово-химических расчетов электронной структуры соединения.

Определение типа проводимости исследуемых пленок осуществляли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов. Измерения знака термоэдс показали, что слои твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, осажденные из аммиачно-цитратной реакционной смеси, содержащей 0.06 mol/l $CdCl_2$ и 0.04 mol/l $Pb(CH_3COO)_2$ на подложках различной природы, обладают *n*-типом проводимости.

4. Заключение

EDX анализом и растровой электронной микроскопией выявлены особенности морфологии, гранулометрического и элементного состава химически осажденных пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ путем соосаждения PbS и CdS на подложках различного типа. Наблюдаемый размер частиц в составе пленок изменяется от 25 до 500 nm с уменьшением доли нанодисперсий (25–50 nm) от 62 (кремний), 49 (ситалл), 15 (стекло с ИТО) до 13% (предметное стекло). Второй максимум на кривых распределения совпадает со средним размером ~ 200 –260 nm.

EDX анализом установлен незначительный избыток металлов (Cd + Pb) по сравнению с халькогеном (S) при содержании кислорода до 3.36–4.86 at.%. Установлено сравнительно большое содержание кадмия в единичных глобулах (23.92–30.33 at.%), расположенных на поверхности исследованной пленки. С использованием ионного травления показано увеличение содержания свинца и серы при почти постоянной концентрации кадмия по глубине пленки. Присутствие кислорода по глубине

пленки служит косвенным доказательством образования кислородсодержащих соединений металлов, вероятнее свинца.

Для повышения точности количественного анализа рентгенограмм впервые для описания профилей дифракционных отражений пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ применены трех- (кремний) и двухфазные (стекло с ИТО) модели либо проведен учет фона диффузного рассеяния от аморфного материала (стекло) и исключены из анализа рефлексы от монокристаллического кремния. По правилу Вегарда с учетом параметров кубических решеток $B1$ PbS ($a = 0.5934(3)$ nm) и CdS определены составы твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ с x от 0.045 до 0.059 и от 0.052 до 0.069 при использовании a_{CdS} , равных 0.546 и 0.5516 nm.

Определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g синтезированной пленки для прямых (0.79 eV) и непрямых (0.60 eV) разрешенных переходов, соответствующая составам твердых растворов замещения $Cd_{0.19}Pb_{0.81}S$ и $Cd_{0.096}Pb_{0.904}S$ соответственно. Различие с рассчитанным по рентгеновской дифракции составом твердого раствора $Cd_{0.045}Pb_{0.955}S$ ($Cd_{0.052}Pb_{0.948}S$) можно объяснить более сложным фазовым составом синтезированной пленки, содержащей примесные аморфные широкозонные фазы $Pb(OH)_2$, $PbCO_3 \cdot xPb(OH)_2$, CdS.

По знаку термоэдс установлен *n*-тип проводимости синтезированных пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006, гранта РФФИ 18-29-11051мк, государственного задания Министерство науки и высшего образования РФ № АААА-А18-118020190112-8 и АААА-А19-119031890025-9.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.L. Nichols, Z. Liu, L. Yin, S. Turkdogan, F. Fan, C.Z. Ning. *Nano Lett.* **15**, 909 (2015).
- [2] S.M. Ahmada, S.J. Kasima S.J., L.A. Latif. *Jordan J. Phys.* **9**, 113 (2016).
- [3] Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, М.Ю. Порхачев, О.А. Мокроусова. *Пожаровзрывобезопасность* **24**, 67 (2015).
- [4] И.В. Зарубин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Н.В. Зарубина, М.В. Кузнецов. *ЖАХ* **72**, 266 (2017).
- [5] А.Е. Бездетнова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Ю.Г. Шашмурин, А.С. Франц. *ЖАХ* **74**, 1256 (2019).
- [6] J. Hernandez-Borja, Y.V. Vorobiev, R. Ramirez-Bon. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **95**, 1882 (2011).
- [7] D.A. Caselli, C.Z. Ning. *Opt. Express* **19**, A686 (2011).

- [8] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hasson, M. Bououdina. *Superlat. Microstruct.* **52**, 816 (2012).
- [9] M.A. Barote, S.S. Kamble, A.A. Yadav, R.V. Suryavanshi, L.P. Deshmukh, E.U. Masumdar. *Matter Lett.* **78**, 113 (2012).
- [10] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. *Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент*. УрО РАН, Екатеринбург (2006). 218 с.
- [11] G. Hodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2181 (2007).
- [12] O.P. Moreno, M.Ch. Portillo, M.M. Flores, J.M. Juárez, G.A. Ávila, R.L. Morales, O.Z. Ángel. *J. Mater. Sci. Eng. A* **1**, 759 (2011).
- [13] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.-S. Joo, C.D. Lokhande. *Curr. Appl. Phys.* **11**, 117 (2011).
- [14] E. Rabinovich, E. Wachtel, G. Hodes. *Thin Solid Films* **517**, 737 (2008).
- [15] M. Kamruzzman, R. Dutta, J. Podder. *Phys Techn. Semicond.* **46**, 979 (2012).
- [16] Л.Н. Маскаева, И.В. Ваганова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин. *ЖПХ* **90**, 553 (2017).
- [17] I.V. Vaganova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, V.G. Bamburov. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* **9**, 811 (2018).
- [18] G.-L. Tan, L. Liu, W. Wu. *AIP Advances* **4**, 067107 (2014).
- [19] K.E. Suryavanshi, R.B. Dhake, A.M. Patil. *Int. J. Sci. Res.* **2**, 858 (2014).
- [20] J.C. Osuwa, C.I. Oriaku, F.I. Ezema. *Chalcogenide Lett.* **6**, 385 (2009).
- [21] E. Pentia, V. Draghici, G. Sarau, B. Mereu, L. Pintilie, F. Sava, M. Popescu. *J. Electrochem. Soc.* **151**, G729 (2004).
- [22] Л.Н. Маскаева, А.Д. Кутявина, В.Ф. Марков, И.В. Ваганова, В.И. Воронин. *ЖОХ* **88**, 319 (2018).
- [23] Р.А. Андриевский. *Успехи химии* **66**, 57 (1997).
- [24] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТП* **35**, 1897 (1993).
- [25] S.R. Deoa, A.K. Singhb, L. Deshmukha, L.J. Paliwal, R.S. Singhda. *Optik.* **126**, 2311 (2015).
- [26] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Ю.С. Поликарпова. *Бутлеровские сообщения* **8**, 54 (2006).
- [27] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [28] D.L. Bush, J.E. Post. *Rev. Mineralogy* **20**, 369 (1990).
- [29] J. Rodrigues-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1990).
- [30] G.K. Williamson, W.H. Acta. *Met.* **1**, 22 (1953).
- [31] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, K. Yamada, H. Matsui, M. Motoyama. *Thin Solid Films* **350**, 79 (1999).
- [32] J.P. Zheng, H.S. Kwok. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1 (1993).
- [33] Ю.Ю. Лурье. *Справочник по аналитической химии*. Химия, М. (1989) 448 с.
- [34] Wei Li, Shilei Xie, Mingyang li, Teng Zhai. *Cryst. Eng. Commun.* **15**, 4212 (2013).
- [35] V.V. Burungale, R.S. Devan, S.A. Pawar, N.S. Harale, V.L. Patil, V.K. RAO, Yuan-Ron MA, Jo Eun Ae, Jin H. KIM, P.S. Patil. *Mater. Sci.-Poland* **34**, 204 (2016).
- [36] D. Brion. *Appl. Surf. Sci.* **5**, 133 (1980).
- [37] D. Fornasiero, F. Li, J. Ralston, C.R.S. Smart. *J. Coll. Interf. Sci.* **164**, 345 (1994).
- [38] K. Laajalehto, R.C. Smart, J. Ralston, E. Suoninen. *Appl. Surf. Sci.* **64**, 29 (1993).
- [39] В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева. *Изв. АН. Сер. хим.* **63**, 1523 (2014).
- [40] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely. *J. Appl. Cryst.* **32**, 992 (1999).
- [41] T. Ungar, A. Borbely. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3173 (1996).
- [42] Л.Н. Маскаева, Е.В. Мостовщикова, В.И. Воронин, Е.Э. Лекомцева, П.С. Богатова, В.Ф. Марков. *ФТП* **54**, 1041 (2020).
- [43] S. Ruben. *Handbook of elements*. Open Court Publishing Company. Peru, (1999). 110 p.
- [44] L. Vegard. *Z. Phys.* **5**, 17 (1921).
- [45] T. Kobayashi, K. Susa, S. Taniguchi. *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 781 (1979).
- [46] J.A. Corll. *J. Appl. Phys.* **35**, 3032 (1964).
- [47] C.J.M. Rooymans. *Phys. Lett.* **4**, 186 (1963).
- [48] K. Susa, T. Kobayashi, S. Taniguchi. *J. Solid State Chem.* **33**, 197 (1980).
- [49] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **32**, 751 (1976).
- [50] P.M. Bethke, P.B. Barton. *J. Am. Miner.* **56**, 2034 (1971).
- [51] R.A. Robie, P.M. Bethke, K.M. Beardsley. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1248**, 87 (1967).
- [52] R.A. Robie, P.M. Bethke, M.S. Toulmin, J.L. Edwards. *Geol. Soc. Am. Mem.* **97**, 27 (1966).
- [53] G. Pérez-Hernández, J. Pantoja-Enríquez, B. Escobar-Morales, D. Martínez-Hernández, L.L. Díaz-Flores, C. Ricardez-Jiménez, N.R. Mathews, X. Mathew. *Thin Solid Films* **535**, 154 (2013).
- [54] L.N. Maskaeva, V.F. Markov, E.V. Mostovshchikova, V.I. Voronin, A.V. Pozdin, Sougata Santra. *J. Alloys Comp.* **766**, 402 (2018).
- [55] N.A. Forostyanaya, L.N. Maskaeva, Z.I. Smirnova, V.F. Markov, M.V. Kuznetsov. *Thin Solid Films* **657**, 101 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская