

КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbSe — CdSe

© 2010 С. И. Ягодин¹, М.П. Миронов², Л. Н. Маскаева², В. Ф. Марков¹

¹ Уральский государственный технический университет — УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

² Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира 22, 620062 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию: 05.04.2010 г.

Аннотация. Расчетом ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системе «ацетат свинца — хлорид кадмия — селеномочевина — цитрат натрия — аммиак — сульфит натрия» определены граничные условия образования PbSe и CdSe и их гидроксидов с учетом образования зародышей критического радиуса. Проведены комплексные кинетические исследования осаждения PbSe и CdSe с составлением формально-кинетических уравнений скоростей превращения солей свинца и кадмия в селениды. Экспериментально показана возможность получения гидрохимическим осаждением пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ широкого диапазона составов, исследованы их состав и кристаллическая структура.

Ключевые слова: ионные равновесия, граничные условия образования, кинетические исследования, селениды свинца и кадмия, твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря малой ширине запрещенной зоны ($E_g = 0,29$ эВ) [1] и высокой фоточувствительности в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах спектра селенид свинца используется в качестве фотодетекторов, оптических газоанализаторов, светодиодов, полупроводниковых диодов, фотопотенциометров [2—4]. Техническое применение широкозонного селенида кадмия (ширина запрещенной зоны для монокристаллов 1,74 эВ [5], для пленки 1,705 эВ [6]) заключается в создании фотоприемников и светодиодов видимого диапазона (0,4—0,7 мкм) [7].

В настоящее время известен ряд технологий получения индивидуальных тонкопленочных селенидов свинца PbSe и кадмия CdSe: термическое испарение в вакууме [8—10], пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке [5, 11], электрохимическое осаждение [12, 13], осаждение из паровой фазы за счет электронно-лучевого и лазерного испарения [14, 15], молекулярно-лучевая и атомно-силовая эпитаксия [16, 17], метод мицеллярного синтеза в атмосфере аргона [18], химическое осаждение из растворов [3, 19].

Целенаправленный синтез пленок твердых растворов замещения в системе PbSe — CdSe позволит

создать фоточувствительные материалы с регулируемым диапазоном спектральной чувствительности в широком интервале длин волн (0,4—5,0 мкм). Согласно высокотемпературной фазовой диаграмме состояния системы PbSe—CdSe [20] при температуре 353 К растворимость CdSe в PbSe не превышает $\sim 10^{-4}$ мол. %, а при 653 К составляет ~ 5 мол. %. Условия изоморфного замещения свинца атомами кадмия в решетке PbSe неблагоприятны: разница ионных радиусов металлов превышает 23,7 %, различны кристаллические структуры этих полупроводников [21]. Селениды свинца и кадмия, имея кубическую структуру, принадлежат к различным структурным типам: B3 — CdSe (тип сфалерита, пр. гр. $F43m$) и B1 — PbSe (тип NaCl, пр. гр. $Fm\bar{3}m$).

Авторами [22, 23] сообщается о возможности формирования твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ на стеклянных подложках вакуумным термическим напылением из предварительно приготовленной шихты. В монографии [24] заявлено о возможности получения твердых растворов замещения в системе PbSe — CdSe, однако условия их синтеза не рассмотрены.

Метод гидрохимического осаждения из водных сред имеет потенциальные возможности получения

метастабильных пересыщенных твердых растворов. Он обеспечивает нанесение пленок на поверхности различной конфигурации и размера. Экспериментально показано, что низкотемпературным ($T < 373$ К) химическим осаждением из водных щелочных сред возможен синтез пересыщенных твердых растворов замещения $\text{SnPb}_{1-x}\text{Se}$ [25], $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ [26], $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}_{1-\delta}$ [27], $\text{Pb}_x\text{Hg}_{1-x}\text{S}$ [28]. Более того, перечисленные твердые растворы получены в тонкопленочном виде, пригодном для создания функциональных оптоэлектронных структур. Эти результаты вселяют надежду на получение в системе $\text{PbSe} - \text{CdSe}$ гидрохимическим соосаждением индивидуальных селенидов пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ с более высоким по сравнению с равновесной фазовой диаграммой содержанием селенида кадмия.

Целью настоящей работы являлось гидрохимическое осаждение пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ с изучением их структуры и состава путем предварительного проведения комплексного кинетико-термодинамического анализа условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические исследования образования PbSe и CdSe проводили методом избыточных концентраций [29]. Для определения концентраций свинца, кадмия в реакционных смесях применялось обратное трилометрическое титрование с использованием в качестве индикатора эриохрома черного Т и буферного раствора [30].

Осаждение пленок селенидов металлов проводили на предварительно обезжиренные подложки из ситалла марки СТ-150-1 из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, хлорид кадмия CdCl_2 , цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, гидроксид аммония NH_4OH , селеномочевину CSeN_2H_4 . Водные растворы CSeN_2H_4 неустойчивы в присутствии кислорода. Поэтому для исключения образования золя аморфного селена в реакторе создавалась восстановительная среда за счет введения антиоксиданта селеномочевины — сульфита натрия Na_2SO_3 . Синтез пленок осуществлялся в интервале температур 323—353 К в стеклянных герметичных реакторах, в которые помещали подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые приспособления. Реакторы помещались в термостат U-10 (Ut-4) с точностью поддержания температуры $\pm 0.1^\circ$. Время осаждения пленок варьировалось от 60 до 120 мин.

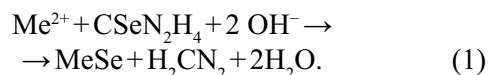
Кристаллическую структуру пленок исследо-

вали методом рентгеновской дифракции в медном-излучении на дифрактометре D/max-2500 фирмы RIGAKU (Япония) с использованием монохроматизированного (графитовый монохроматор) $\text{Cu}/\text{K}_{\alpha 1}$ излучения, $\lambda = 1,5406$ А. Съемку проводили при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 20° до 80° в режиме сканирования с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала 5 с. Измерение величины периода решетки и уточнение структурных параметров пленок проводились методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы FULLPROF [31]. Долю селенида кадмия в структуре твердого раствора оценивали по периоду решетки, предполагая, что зависимость $a = f(x)$ аддитивна и подчиняется правилу Вегарда. Учитывалось, что возможные отклонения от правила Вегарда для халькогенидных твердых растворов с малым замещением по данным работы [32] не превышают 10^{-4} нм. В расчетах для CdSe использовалось значение периода кубической решетки типа сфалерита $a = 0,605$ нм [33]. Ошибка определения содержания селенида кадмия в твердом растворе не превышала ± 0.4 мол. % с вероятностью 90 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления условий гидрохимического синтеза твердых растворов в системе $\text{PbSe} - \text{CdSe}$ расчетным путем предварительно находилась концентрационная область совместного образования селенидов свинца и кадмия. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе, содержащей ацетат свинца, хлорид кадмия, цитрат натрия, водный раствор аммиака, селеномочевину и сульфит натрия.

Положение области совместного осаждения PbSe и CdSe рассчитывали, исходя из начальных условий одновременного образования в реакционной смеси твердых фаз индивидуальных селенидов свинца и кадмия по реакции:



В качестве критерия образования твердой фазы селенида металла с учетом создания необходимого пересыщения $\Delta_{\text{кр}}$, обеспечивающего образование зародышей критического размера, использовали соотношение:

$$\text{PP}_{\text{MeSe}} \cdot \Delta_{\text{кр}} = \text{ПИ} = [\text{Me}^{2+}][\text{Se}^{2-}], \quad (2)$$

где PP — произведение растворимости соответствующего селенида металла; ПИ — ионное произведение, т.е. произведение концентраций свобод-

ных ионов металла $[Me^{2+}]$ и селенид-ионов $[Se^{2-}]$.

Содержание ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} определяли из результатов анализа ионных равновесий в системе, а концентрацию ионов Se^{2-} находили из предположения об обратимом характере гидролитического разложения селеномочевины на селеноводород и цианамид [34].

Для нахождения минимально необходимых концентраций солей металлов для образования селенидов свинца и кадмия селеномочевинной, определяющих граничные условия осаждения, использовали выражение, аналогичное осаждению сульфидов металлов тиомочевинной CSN_2H_4 [35]:

$$pC_n = pPP_{MeSe} - p\alpha_{Me^{2+}} - pk_{H_2Se} + 2pH_n - \frac{1}{2}pK_c - \frac{1}{2}p[CSen_2H_4]_n - \frac{1}{2}p\frac{\beta_n}{\beta_{Se}} - \frac{2\sigma V_M}{2,3RT r_{кр}}, \quad (3)$$

где p — показатель (отрицательный десятичный логарифм); C_n — минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла; $\alpha_{Me^{2+}}$ — долевая концентрация свободных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию, определяемая с использованием констант нестойкости образующихся в системе комплексных ионов металла при заданных концентрациях лигандов (L)

$$\alpha_{Me^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_1]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L_1]^n}{k_{1,2,\dots,n}} + \frac{[L_1]}{k_{n+1}} + \frac{[L_2]}{k_{n+2}}};$$

k_{H_2Se} — константа ионизации селеноводорода, продукта разложения тиомочевинной; K_c — константа гидролитического разложения селеномочевинной; $[CSen_2H_4]_n$ — начальная концентрация селеномочевинной; $\Delta_{кр}$ — величина критического пересыщения; σ — удельная поверхностная энергия селенида металла; V_M — мольный объем синтезируемой фазы; $r_{кр}$ — радиус зародыша критического размера; R — универсальная газовая постоянная; T — температура процесса. Величины β_{Se} и β_n , соответственно равны $\beta_{Se} = [H_3O^+]^2 + k_{HSe^-}[H_3O^+] + k_{H_2Se}$ и $\beta_n = [H_3O^+]^2 + k_{HCN_2}[H_3O^+] + k_{H_2CN_2}$, где k_{HSe^-} и k_{HCN_2} — константы ионизации селеноводородной кислоты и цианамиды по первой ступени.

Последнее слагаемое в выражении (3) характеризует соотношение Томпсона-Оствальда для критического пересыщения [36] и учитывает зарождение и устойчивое формирование твердой фазы, т.е. образование зародышей критического размера. Уравнение (3) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы

селенида металла при взаимодействии его соли с селеномочевинной.

Анализ выражения (3) показывает, что условия образования селенидов свинца и кадмия, а именно, значение минимально необходимой для этого концентрации соли металла определяются следующими, поддающимися варьированию факторами: pH реакционной смеси, концентрацией селеномочевинной и величиной $\alpha_{Me^{2+}}$, которая характеризует прочность комплексных ионов металла в растворе. Наличие в системе сильных лигандов или их высокая концентрация позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металлов в растворе, и, следовательно, скорость образования твердой фазы селенида металла.

Значение критического радиуса селенида свинца (кадмия) при осаждении из аммиачно-цитратных растворов, установленное нами ранее экспериментально [37], находится в пределах от $3.1 \cdot 10^{-9}$ до $3.8 \cdot 10^{-9}$ м, составляя в среднем $3.5 \cdot 10^{-9}$ м.

Основными комплексообразующими агентами, препятствующими быстрому выделению свинца в осадок в рассматриваемой системе являлись цитрат- и гидроксид-ионы, образующие комплексы со следующими показателями констант нестойкости [38]:

	$Pb(Cit)^-$	$Pb(OH)Cit^{2-}$	$Pb(OH)^+$
pk_H	6,5	13,7	6,9
	$Pb(OH)_2$	$Pb(OH)_3^-$	$Pb(OH)_4^{2-}$
pk_H	10,8	13,3	16,3

Расчеты ионных равновесий показывают, что в интервале $pH = 8,0-11,5$ в системе преобладают цитратные комплексы свинца, а при $pH > 11,5$ свинец находится преимущественно в составе гидроксокомплексов $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_4^{2-}$.

Кадмий в реакционной ванне образует аммиачные, цитратные и гидроксокомплексы со следующими показателями констант нестойкости [38]:

	$Cd(NH_3)^{2+}$	$Cd(NH_3)_2^{2+}$	$Cd(NH_3)_3^{2+}$
pk_H	2,51	4,47	5,77
	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$Cd(NH_3)_5^{2+}$	$Cd(NH_3)_6^{2+}$
pk_H	6,56	6,26	4,56
	$Cd(Cit)^-$	$Cd(OH)Cit^{2-}$	$Cd(OH)^+$
pk_H	5,36	9,3	4,17
	$Cd(OH)_2$	$Cd(OH)_3^-$	$Cd(OH)_4^{2-}$
pk_H	8,33	9,02	9,3

Для построения графических зависимостей $pC_{\text{H}} = f(\text{pH})$ в общем виде, характеризующих граничные условия образования твердых фаз селенидов и гидроксидов свинца и кадмия для расчетов были использованы следующие значения термодинамических величин и констант: $pK_c = 28,05$ [34], $\sigma = 1,0$ Дж/м² [39], $pPP_{\text{PbSe}} = 38$ [38], $pK_w = 14$ [38], $pK_{\text{H}_2\text{Se}} = 14,89$ [38], $pK_{\text{HSe}^-} = 3,89$ [38], $pPP_{\text{CdSe}} = 34,35$ [40], $pPP_{\text{Cd(OH)}_2} = 13,66$ [40], $pK_{\text{H}_2\text{CN}_2} = 21,52$ [41], $pK_{\text{HCN}_2} = 10,33$ [41], $pPP_{\text{Pb(OH)}_2} = 15,5$ [42], $V_M^{\text{PbSe}} = 35,3 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $V_M^{\text{CdSe}} = 32,94 \cdot 10^{-6}$ м³/моль $T = 298$ К. Концентрацию селеномочевины принимали равной 0,05 моль/л.

Результаты расчетов приведены на рис. 1, где показаны области образования твердых фаз PbSe (кривая 1) и CdSe (кривая 2). Совместное образование этих селенидов в исследуемой системе (заштрихованная на рис. 1 область) возможно в относительно широком диапазоне pH = 8—14. Кроме того, в этих же условиях может образоваться как гидроксид свинца (кривая 3), так и гидроксида кадмия (кривая 4). Исходя из расчетов, образование цианамидов свинца и кадмия исключается. Найденная область

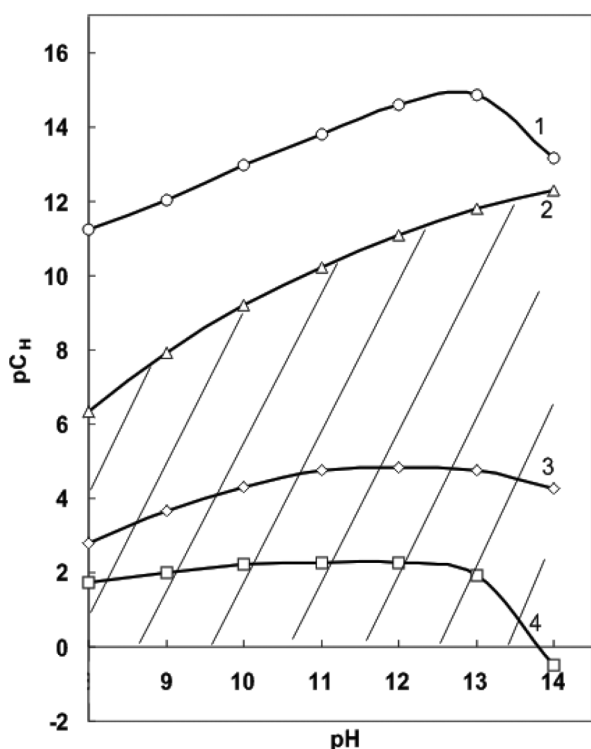


Рис. 1. Граничные условия образования гидроксида кадмия (4), гидроксида свинца (3), селенида кадмия (2) селенида свинца (1) в аммиачно-цитратной системе при 298 К. Область совместного осаждения селенидов PbSe и CdSe (заштрихована). Условия расчета: $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,3$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CSeN}_2\text{H}_4] = 0,05$ моль/л

совместного образования селенидов металлов была использована для выбора концентраций компонентов реакционной смеси для рабочей рецептуры.

Однако для целенаправленного синтеза твердых растворов требуемого состава необходима оценка кинетических параметров системы. Ранее было показано [26, 43], что состав твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cu}_x^{(I)}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_{1-\delta}$ при гидрохимическом осаждении определяется соотношением скоростей образования индивидуальных сульфидов металлов. Исходя из этого, можно предположить, что состав $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ и скорости образования селенидов свинца и кадмия (W_{PbSe} , W_{CdSe}) связаны соотношением:

$$\frac{1-x}{x} = \frac{W_{\text{PbSe}}}{W_{\text{CdSe}}} \quad (4)$$

Кинетические закономерности накопления в растворе твердой фазы селенидов металлов изучались в интервале температур 303—353 К при следующем содержании компонентов реакционной смеси, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,01—0,15$; $[\text{CdCl}_2] = 0,05—0,15$; $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,15—0,55$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,125—1,0$; $[\text{CSeN}_2\text{H}_4] = 0,01—0,20$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,01—0,1$.

Выбор указанных концентрационных и температурных пределов обусловлен результатами предварительных экспериментов и расчетов условий осаждения селенидов свинца и кадмия в цитратно-аммиачной системе.

Определение формальных скоростей W_{PbSe} и W_{CdSe} химических реакций образования селенидов свинца (II) и кадмия проводили в условиях раздельного осаждения PbSe и CdSe. Типичные кинетические кривые осаждения PbSe и CdSe при изменении в реакционной смеси концентрации селеномочевины показаны на рис. 2. Путем обработки кинетических зависимостей были найдены частные порядки по компонентам и энергии активации процессов образования PbSe и CdSe в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы. Это позволило составить формально-кинетические уравнения скоростей осаждения исследуемых селенидов металлов:

$$W_{\text{PbSe}} = 8,95 \cdot 10^{-18} \exp\left(-\frac{95600}{8,314T}\right) \times \quad (5)$$

$$\times C_{\text{CSeN}_2\text{H}_4}^{0,24} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0,23} C_{\text{NH}_4\text{OH}} C_{\text{Pb}^{2+}}$$

$$W_{\text{CdSe}} = 2,37 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{51630}{8,314T}\right) \times \quad (6)$$

$$\times C_{\text{CSeN}_2\text{H}_4}^{1,09} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-2,22} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{0,85} C_{\text{Cd}^{2+}}$$

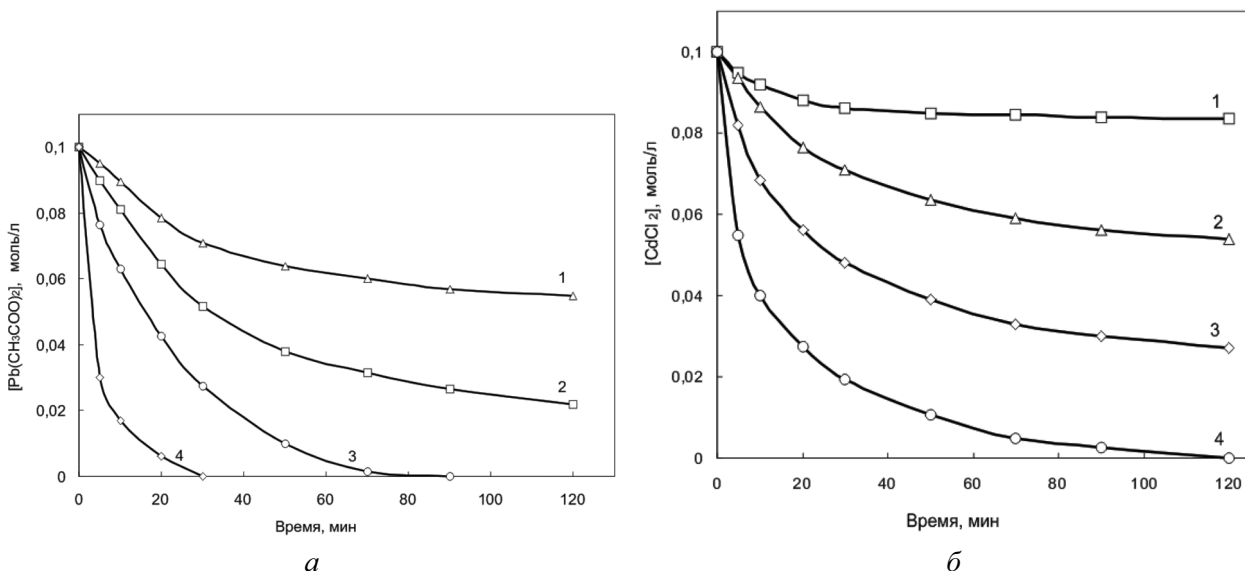


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения PbSe (а) и CdSe (б) при концентрациях селеномочевины, моль/л: 0,15 (1), 0,085 (2), 0,05 (3), 0,02 (4) и температуре процесса 353 К. Состав реакционной смеси в моль/л для PbSe: $Pb(CH_3COO)_2 = 0,1$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[Na_2SO_3] = 0,05$; для CdSe: $[CdCl_2] = 0,1$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[Na_2SO_3] = 0,05$

Частные порядки реакций по сульфиту натрия были приняты равными нулю, поскольку их значения близки к ошибке определения.

Как видно из уравнений (5) и (6), частные порядки по цитрату натрия для обоих металлов отрицательны, однако для осаждения селенида кадмия его ингибирующая роль более значительна. Существенно выше частный порядок установлен для этой реакции и по селеномочевине. В то же время энергия активации процесса образования твердой фазы селенида кадмия заметно уступает образованию PbSe: 51,63 и 95,60 кДж/моль соответственно.

Расчет по уравнениям (5), (6) скоростей реакций образования селенидов в зависимости от температуры и состава реакционной смеси и подстановки их значений в (4) позволяет прогнозировать содержание кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}Se$. Это обеспечивает возможность проведения целенаправленного синтеза.

В результате экспериментов выполненных по данным кинетико-термодинамических исследований были синтезированы тонкие пленки совместно осажденных селенидов свинца и кадмия толщиной от 300 до 800 нм с высокой адгезией к подложке.

При изучении синтезированных пленок методом рентгеновской дифракции найденная постоянная кристаллической решетки индивидуального селенида свинца составила 0,61480 нм. Это немного больше справочного значения 0,6124 нм для

монокристаллического PbSe со структурой B1 (NaCl) [33]. На рентгенограммах пленок, полученных совместным осаждением PbSe и CdSe, обнаружена только кубическая фаза со структурой B1 со сдвигом рефлексов PbSe в область дальних углов. Увеличение содержания кадмия в реакционном растворе сопровождалось уменьшением пе-

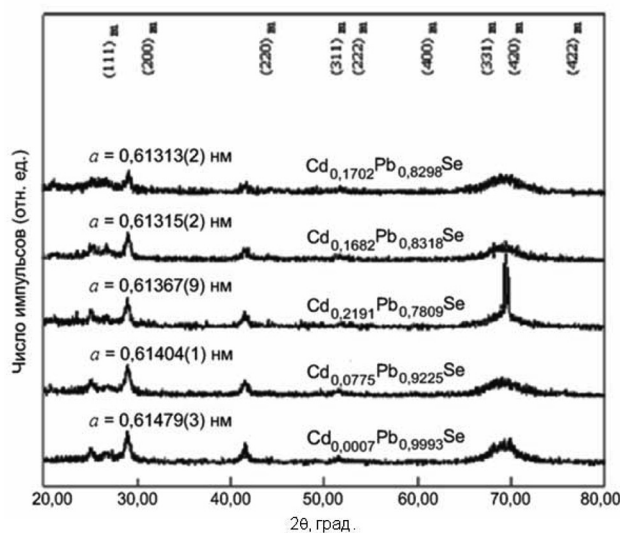


Рис. 3. Рентгенограммы пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$, полученных совместным осаждением при 353 К из реакционной смеси, содержащей 0,001; 0,005; 0,02; 0,03; 0,04 моль/л $CdCl_2$. На всех рентгенограммах присутствуют отражения только кубической фазы со структурой B1. Излучение $CuK_{\alpha 1,2}$

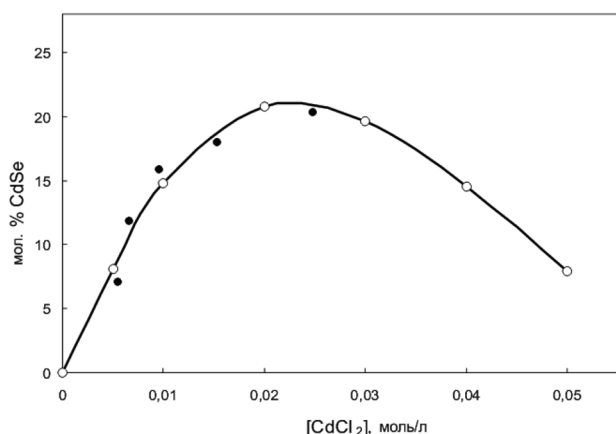


Рис. 4. Зависимость содержания CdSe в твердом растворе замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ от концентрации соли кадмия в реакционной смеси при следующих концентрациях компонентов, моль/л: $[Pb(CH_3COO)_2] = 0,10$; $[CSeN_2H_4] = 0,05$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[Na_2SO_3] = 0,05$ (○) и рассчитанные по уравнениям (4)—(6) (●)

риода решетки этой фазы от 0,61479(2) до 0,61313(3) нм. Это было интерпретировано нами как образование со стороны PbSe твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$ путем замещения ионов свинца Pb^{2+} с радиусом 0,120 нм в кристаллической решетке ионами кадмия Cd^{2+} с радиусом 0,097 нм.

Концентрация селенида кадмия в синтезированных твердых растворах по рентгеновским данным находилась в диапазоне от 2,0 до 20,8 мол. %. Установленное ее максимальное значение достигнуто при содержании соли кадмия в реакционной смеси 0,04 моль/л при следующих концентрациях компонентов системы: $[Pb(CH_3COO)_2] = 0,1$; $[Na_3C_6H_5O_7] = 0,35$; $[NH_4OH] = 0,25$; $[CSeN_2H_4] = 0,05$; $[Na_2SO_3] = 0,05$. Дальнейшее увеличение концентрации $CdCl_2$ в реакторе при указанных условиях сопровождается обеднением твердого раствора по CdSe ~4,5—5,0 мол. % (рис. 4). Это объясняется, вероятно, изменением условий формирования твердого раствора и перераспределением продуктов реакции в направлении образования в системе индивидуальной рентгеноаморфной фазы CdSe. По данным элементного анализа общее содержание селенида кадмия в пленках при этом возрастает, составляя 22,0—36,0 моль %.

Сравнение полученных результатов с высокотемпературной фазовой диаграммой системы PbSe-CdSe [20] свидетельствует о получении во всех случаях значительно пересыщенных по замещающему компоненту твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$, учитывая, что рабочая температура синтеза не превышала 353 К.

В работе было проведено сопоставление результатов расчетов, выполненных с использованием уравнений (4)—(6), и экспериментальных данных рентгеновских исследований пленок. Как видно из рис. 4, наблюдается их хорошее соответствие по содержанию CdSe в составе твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Определена область совместного осаждения селенидов свинца и кадмия из водных растворов, содержащих соли свинца, кадмия, селеномочевину, трехзамещенный лимоннокислый натрий, аммиак и сульфит натрия.

2. Проведены комплексные кинетические исследования образования селенидов свинца (II) и кадмия из цитратно-аммиачной смеси, составлены формально-кинетические уравнения образования твердой фазы CdSe и PbSe, позволяющие прогнозировать состав твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ при совместном осаждении селенидов металлов.

3. Рентгеновскими исследованиями и элементным анализом показано, что при совместном осаждении селенидов свинца и кадмия происходит формирование пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ ($0,020 < x < 0,208$). Зависимость содержания CdSe в составе твердого раствора от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси имеет экстремальный характер при $[CdCl_2] = 0,04$ моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семилетов С. А., Воронина И. П. // ДАН СССР. 1963. Т. 152. № 6. С. 1350.
2. Курбатов Л. Н. // Вопросы оборонной техники. 1995. В. 1—2. С. 3.
3. Буткевич В. Г., Бочков В. Д., Глобус Е. Р. // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66—112.
4. Гамарц Е. М., Крылов В. А. Оптические газоанализаторы для безопасных технологий // Петербург. журн. электроники. 2003. Т. 38. № 1. С. 54.
5. Gardona M., Harbeke G. // Phys. Rev. A. 1965. V. 1237. P. 1467.
6. Метелева Ю. В., Новиков Г. Ф. // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. В. 10. С. 1167.
7. Калинин И. П., Алесковский В. Б., Симашикевич А. В. Эптаксиальные пленки соединений $A^{IV}B^{VI}$. Л.: ЛГУ, 1978. 311 с.
8. Martin, Y. M., Hernandez, Y. L. // Semicond. Sci. Technol. 1996. V. 11. P. 1740.
9. Голубченко Н. В., Иошт М. А., Мошников В. А. // Перспективные материалы. 2005. № 3. С. 31.
10. Томаев В. В., Панов М. Ф. // Физика и химия

стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 511.

11. Семенов В. Н., Овечкина Н. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 261.

12. Иванов Д. К., Стрельцов В. А., Федотов А. К. и др. // Физика твердого тела. 2005. Т. № 1. С. 416.

13. Ivanov D. K., Streltsov E. A., Fedotov A. K., et al. // Thin Solid Films. 2005. V. 485. № 1—2. P. 39.

14. Baleva M. I. // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. V. 5. № 43. P. 7959.

15. Perna G., Cappozzi V., Pagliara S., et al. // Thin Solid Films. 2001. V. 387. P. 208.

16. Wu H. Z., Fang X. M., Sales R., et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1999. D 17 (9). P. 1263.

17. Ежовский Ю. К., Михалевич Д. П. // Цветные металлы. 2008. № 3. С. 73-75.

18. Гак В. Ю., Николаенко Д. Ю., Бричкин С. Б. и др. // Физика твердого тела. 2002. Т. 28. № 2. С. 408—410.

19. Mane R. S. // Mat. Chem. Phys. 2000. V. 65. № 1. P. 1.

20. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb). М.: Наука, 1991. 368 с.

21. Берченко Н. Н., Крекс В. Е., Средин В. Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение А^{IV}В^{VI}. М.: Воениздат, 1982. 208 с.

22. Гамарц А. Е., Мошников В. А., Чеснокова Д. Б. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 6. С. 683.

23. Ильин В. А., Петров А. А., Писаревский М. С. // Петербург. журн. электроники. 2001. № 4. С. 93.

24. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 435 с.

25. Маскаева Л. Н., Марков В. Ф., Лошкарева Л. Д. и др. // Изв. РАН. Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 665.

26. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Китаев Г. А. // Неорг. материалы. 2000. Т. 36. № 12. С. 1037.

28. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. // Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1037.

29. Sharma N. C., Pandya D. K., Sehgal H. K., et al. // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 9. P. 1109.

30. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 480 с.

31. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. М.: Химия, 1970. 360 с.

32. Rietveld H. M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65.

33. Чичагов А. В. Рентгенометрические параметры твердых растворов. М.: Наука, 1982. 171 с.

34. Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник. Под ред. Новоселовой А. В., Лазарева В. В. М.: Наука, 1976. 339 с.

35. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Дивинская, Г. Г. и др. // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. 2003. Т. 23. № 3. С. 120.

36. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УРО РАН, 2006. 218 с.

37. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 462 с.

38. Маскаева Л. Н., Китаев Г. А., Марков В. Ф. // Тезисы докладов Межрег. научно-техн. конф. "Ультрасупердисперсные порошки, наноструктуры, материалы". Красноярск, 199. С. 89.

39. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

40. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск: Наука, 1988. 272 с.

41. Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1983. 266 с.

42. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Виноградова Т. В. и др. // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. № 1. С. 84.

43. Аксельруд Н. В. // ДАН СССР. 1954. Т. 98. № 5. С. 799.

44. Maskaeva L. N., Markov V. F., Voronin V. I., et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 461. P. 325.

Ягодин Семен Иванович — аспирант, Уральский государственный технический университет г. Екатеринбург

Yagodin Semen I. — the post graduate student, Ural State Technical University, Ekaterinburg.

Миронов Михаил Пантелеймонович — начальник института, Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

Mironov Michael P. — chief of the Institute Ural Institute of State Fire Fighting Service at RF Ministry for Emergencies, Ekaterinburg

Маскаева Лариса Николаевна — профессор, Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург; тел.: (343) 3759318; e-mail: mln@ural.ru

Maskaeva Larissa N. — professor, Ural Institute of State Fire Fighting Service at RF Ministry for Emergencies, Ekaterinburg; tel.: (343) 3759318; e-mail: mln@ural.ru

Марков Вячеслав Филиппович — профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии, Уральский государственный технический университет, Екатеринбург; тел.: (343) 3759318; e-mail: markv@mail.ustu.ru

Markov Viacheslav F. — professor, chief of Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ural State Technical University, Ekaterinburg; tel.: (343) 3759318; e-mail: markv@mail.ustu.ru