

РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

© 2004 В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов

Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

Поступила в редакцию 1.12.07

Изложен расчетный метод для определения условий образования твердой фазы халькогенидов, а также гидроксидов и цианамидов металлов при их гидрохимическом осаждении с использованием тио- и селеномочевины в зависимости от начальных концентраций компонентов реакционной смеси, уровня пересыщения и доли превращения исходной соли металла. Проведено сравнение результатов различных вариантов расчетов с полученными экспериментальными данными на примере гидрохимического синтеза сульфида свинца из системы $Pb(CH_3COO)_2 - NaOH - N_2H_4CS$.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов с использованием тио-, селеноамидов и их производных известно давно. Данный метод позволяет получать тонкие пленки халькогенидов металлов и твердых растворов замещения на их основе, открывая большие возможности для синтеза новых соединений. Он отличается высокой конкурентоспособностью при достижении требуемых электрофизических свойств получаемых пленок в сравнении с известными способами синтеза [1]. Особое значение для нужд оптоэлектроники имеют используемые на практике технологии химического осаждения с помощью тио- и селеномочевины фоточувствительных пленок сульфидов и селенидов свинца, кадмия, цинка, других металлов, а также твердых растворов на их основе [2]. Актуальной является возможность прогнозирования их состава и структуры при получении из различных реакционных смесей. Однако часто нахождение условий осаждения (область рН, начальные концентрации соли металла, халькогенизатора, лигандов и температура синтеза) халькогенидов металлов и образующихся при этом примесных фаз ведется за счет выполнения значительного объема экспериментальных исследований без привлечения предварительных химико-аналитических расчетов. Проводимые же в ряде работ по гидрохимическому синтезу расчеты ионных равновесий в растворах

[2, 3, 4] ограничиваются определением условий образования только фазы гидроксида металла, установление которой необходимо для реализации так называемой гидроокисной схемы зародышеобразования халькогенида металла. Поведение халькогенизаторов и возможные механизмы их разложения в подобных расчетах, как правило, не рассматриваются.

В основе существующих представлений о механизме взаимодействия тио-, селеномочевины с солями металлов лежит либо реакция Me^{n+} с S^{2-} (Se^{2-})-ионами, образующимися в растворе при щелочном гидролизе халькогенизаторов [5, 6], либо процесс образования в системе тио- и селеномочевиновых комплексов металла с их последующим разложением [7, 8]. Анализ возможной природы этих взаимодействий не является задачей настоящей работы. Примем во внимание, что для термодинамически равновесного процесса, к которому можно отнести образование халькогенида металла, значения функций состояния системы не зависят от пути его протекания, а определяются лишь исходным и конечным состоянием системы. Отсюда осаждение халькогенидов металлов удобнее представить в рамках первого из указанных выше механизмов в виде нескольких последовательных реакций: диссоциации тио-, селеномочевины на цианамид и сероводород (селеноводород), ионизации последних с образованием сульфид

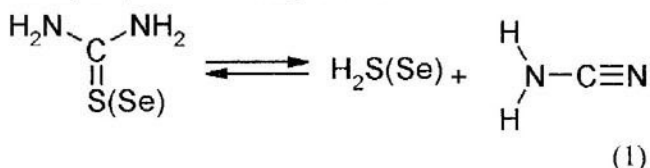
(селенид)–ионов и взаимодействие их с незакомплексованными ионами металлов. Такой механизм процесса синтеза лег в основу методики расчета условий осаждения сульфидов металлов с помощью тиоамидов, разработанной Китаевым с сотрудниками и наиболее полно изложенной в работе [6]. Позже методика была успешно апробирована нами при определении условий гидрохимического синтеза ряда соединений сложного состава с использованием тио- и селеномочевины и твердых растворов замещения на основе сульфида и селенида свинца [9, 12].

Метод позволяет до начала эксперимента расчетным путем прогнозировать условия образования халькогенида металла в зависимости от состава реакционной смеси, используя при этом справочные термодинамические константы устойчивости и ионизации компонентов системы, величины произведения растворимости халькогенидов металлов, найденные экспериментально константы разложения халькогенизаторов. Методика также содержит потенциальную возможность расчета условий образования примесных фаз: гидроксидов и цианамидов металлов. Однако, расчеты, проводимые по схеме, предложенной в [6], дают приближенную оценку, т.к. не учитывают создающийся в реакционной смеси уровень пересыщения по халькогениду металла, ионную силу раствора, температуру процесса. В методике имеются противоречия в проведении расчетов для начальных и равновесных условий процесса, выражающиеся в отсутствии взаимосвязи между конечными расчетными уравнениями. Затрудняет проведение расчетов отсутствие обобщенной формы расчетного уравнения для металлов различных валентностей. Все это снижает эффективность использования расчетного метода для проведения целенаправленного гидрохимического синтеза халькогенидов металлов.

Целью настоящей работы является разработка обобщенной расчетной методики, предназначенной для определения условий образования твердых фаз: сульфидов, селенидов, гидроксидов и цианамидов металлов при гидрохимическом осаждении с использованием тио- селеномочевины, с учетом степени пересыщения по халькогениду металла в растворе и степени превращения исходной соли металла. Для оценки адекватности результатов расчета экспериментальным дан-

ным проведем их сравнение на примере условий осаждения сульфидов свинца тиомочевинной из системы $Pb(CH_3COO)_2-NaOH-(NH_2)_2CS$.

Как было сказано выше, сульфид (селенид)–ионы образуются в процессе разложения тио-, селеномочевины, продуктами превращения которых на первом этапе, согласно [5, 9], являются серо-, селеноводород и цианамид:



Обратимый характер этой реакции применительно к разложению тиомочевины был установлен Романовым и Китаевым [10]. Константа равновесия процесса равна:

$$K_c = \frac{[H_2X]_p [H_2CN_2]_p}{[XГ]_p} \quad (2)$$

где $[H_2X]_p$, $[H_2CN_2]_p$, $[XГ]_p$ – равновесные концентрации халькогеноводородной кислоты, цианамида и халькогенизатора, соответственно.

Оба продукта реакции, являясь двухосновными кислотами в водном растворе, способны к диссоциации. С учетом этого константу равновесия процесса разложения халькогенизатора можно представить в виде:

$$K_c = \frac{[X^{2-}]_p [CN_2^{2-}]_p [H_3O^+]_p^4}{[N_2H_4CX]_p k_{H_2X} k_{H_2CN_2}} \quad (3)$$

где k_{H_2X} , $k_{H_2CN_2}$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамида.

Учитывая то, что при разложении тио-, селеномочевины на серо-, селеноводород и цианамид, продукты образуются в эквимольных количествах, выполняется равенство:

$$C_x = C_u = C_o, \quad (4)$$

где C_x , C_u – суммарные аналитические концентрации этих веществ в водном растворе тио-, селеномочевины. Эти концентрации очевидно равны:

$$C_x = [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}] \quad (5)$$

$$C_u = [H_2CN_2] + [HCN_2^-] + [CN_2^{2-}] \quad (6)$$

Определение долей полностью диссоциированных форм серо-, селеноводорода ($\alpha_{X^{2-}}$) и цианамида ($\alpha_{CN_2^{2-}}$) возможно, как:

$$\alpha_{X^{2-}} = \frac{[X^{2-}]}{C_x} = \frac{k_{H_2X}}{\beta_x} \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{CN}_2^-} = \frac{[\text{CN}_2^-]}{C_{\text{H}_2\text{CN}_2}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2}}, \quad (8)$$

где

$$\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{H}_2\text{CN}_2} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}, \quad (9)$$

$$\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + k_{\text{H}_2\text{CN}_2} [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{CN}_2}. \quad (10)$$

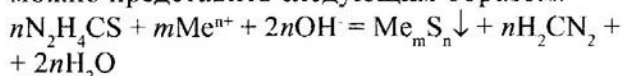
Здесь $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}$, $k_{\text{H}_2\text{CN}_2}$ – константы ионизации халькогеноводородной кислоты и цианмида по первой ступени. Из (7) и (8) с учетом вышеизложенных преобразований можно определить аналитические концентрации халькогенид- (S^{2-} , Se^{2-}) и цианамид-ионов

$$[\text{X}^{2-}]_{\text{p}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{X}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \sqrt{K_{\text{C}}[\text{XГ}]_{\text{p}} \frac{\beta_{\text{H}_2\text{X}}}{\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2}}} \quad (11)$$

$$[\text{CN}_2^{2-}]_{\text{p}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \sqrt{K_{\text{C}}[\text{XГ}]_{\text{p}} \frac{\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2}}} \quad (12)$$

Из выражения (11) видно, что концентрация халькогенид-ионов (S^{2-} , Se^{2-}) в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 0.5 и существенно зависит от щелочности среды.

Введение соли металла приводит к смещению равновесия реакции разложения халькогенизатора в сторону образования труднорастворимого сульфида. Реакцию образования сульфида можно представить следующим образом:



Очевидно, что при осаждении двухвалентных металлов стехиометрические коэффициенты m и n равны единице.

Концентрацию незакомплексованных ионов металла легко рассчитать по известным методикам [6], используя константы нестойкости (константы образования) комплексных ионов:

$$[\text{Me}^{n+}] = \alpha_{\text{Me}^{n+}} C_{\text{Me}}, \quad (13)$$

где $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ – долевая концентрация незакомплексованных ионов металла; C_{Me} – суммарная концентрация металла.

Определение $\alpha_{\text{Me}^{n+}}$ осуществляется на основе расчета ионных равновесий в конкретной системе, содержащей те или иные лиганды, и характеризует долю активных незакомплексованных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию с X^{2-} -ионами:

$$\alpha_{\text{Me}^{n+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{L}]}{k_1} + \frac{[\text{L}]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[\text{L}]^n}{k_{1,2,\dots,n}}}, \quad (14)$$

где L – концентрация свободного лиганда, $k_1, k_{1,2}, \dots, k_{1,2,\dots,n}$ – константы нестойкости различных комплексных форм металла. Использование различных по силе лигандов и изменение их концентрации позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металла в растворе.

В процессе осаждения халькогенида металла суммарная концентрация растворимых форм металла убывает от начальной C_{H} до равновесной C_{Me} . Охарактеризовать это изменение можно, используя величину степени превращения металла δ в растворе:

$$\delta = \frac{C_{\text{H}} - C_{\text{Me}}}{C_{\text{H}}} = 1 - \frac{C_{\text{Me}}}{C_{\text{H}}} \quad (15)$$

Зная C_{H} и C_{Me} , можно определить количество металла, превращенного в халькогенид ($C_{\text{H}} - C_{\text{Me}}$), а, следовательно, можно найти равновесную концентрацию халькогенизатора $[\text{XГ}]_{\text{p}} = [\text{XГ}]_{\text{H}} - (C_{\text{H}} - C_{\text{Me}})$. Однако, если $[\text{XГ}]_{\text{H}} \gg C_{\text{H}}$, то можно считать, что $[\text{XГ}]_{\text{p}} \approx [\text{XГ}]_{\text{H}}$.

Условиями образования сульфида (селенида) металла является выражение

$$[\text{Me}^{n+}]^m [\text{S}^{2-}]^n = \text{PP}_{\text{Me}_m\text{S}_n} \quad (16)$$

Подстановка в него $[\text{Me}^{n+}]_{\text{H}}$ из (13) и $[\text{X}^{2-}]_{\text{H}}$ из (11) с учетом (15) дает выражение, характеризующее начало процесса образования твердой фазы халькогенида металла:

$$\text{PP}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = [\text{Me}^{n+}]_{\text{H}}^m [\text{X}^{2-}]_{\text{H}}^n = (\alpha_{\text{Me}^{n+}} (1 - \delta) C_{\text{H}})^m \cdot \left(\frac{k_{\text{H}_2\text{X}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \sqrt{K_{\text{C}}[\text{XГ}]_{\text{H}} \frac{\beta_{\text{H}_2\text{X}}}{\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2}}} \right)^n \quad (17)$$

Уравнение (17) удобно представить в логарифмической форме, решив относительно начальной концентрации металла (C_{H}):

$$\text{p}C_{\text{H}} = \frac{1}{m} \text{pPP}_{\text{Me}_m\text{X}_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{n+}} - \frac{n}{m} \cdot \left(\text{pk}_{\text{H}_2\text{X}} - 2\text{pH} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{C}} + \frac{1}{2} \text{p}[\text{XГ}]_{\text{H}} + \frac{1}{2} \text{p} \frac{\beta_{\text{H}_2\text{X}}}{\beta_{\text{H}_2\text{CN}_2}} \right) - \text{p}(1 - \delta) \quad (18)$$

Анализируя выражение (18), видно, что условия образования конкретного сульфида или селенида металла определяются величиной и соотношением четырех основных параметров процесса: pH среды, концентрацией халькогенизатора, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. Учитывая величину и относительно небольшой диапазон изменения в реальных системах концентрации халькогенизатора и соли металла (не

более трех порядков), наибольшее влияние на процесс оказывает щелочность среды и тип лиганда. Значительное повышение рН раствора, а также введение ряда сильных лигандов вообще может исключить формирование твердой фазы сульфида (селенида) металла из-за образования прочных комплексных соединений.

При $\lim_{C_{Me} \rightarrow C_n} \delta = 0$ выражение (18) превращается в уравнение, описывающее граничные условия образования твердой фазы, т.е. ту минимальную концентрацию металла, при которой начинается выпадение осадка. Это связывает уравнения для начальных и равновесных условий процесса, чего не было в расчете, разработанном Китаевым [6].

Из-за низкой растворимости большинства цианамидов и гидроксидов металлов, а также высокого уровня пересыщения по ним, создающегося в некоторых реакционных смесях по ходу процесса, возникает необходимость в прогнозировании условий их образования.

Граничные условия образования цианамидов и гидроксида металла определяются соответственно равенствами

$$PP_{Me_m(CN_2)_n} = [Me^{n+}]_n^m [CN]_n^n, \quad (19)$$

$$PP_{Me(OH)_n} = [Me^{n+}][OH^-]^n, \quad (20)$$

Уравнение (19) после преобразований с учетом (12) и (13), а уравнение (20) после подстановки в него (13) и выражения концентрации гидроксид-ионов через константу автопротолиза воды K_w , в логарифмическом виде запишутся:

$$pC_n = \frac{1}{m} pPP_{Me_m(CN_2)_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - \frac{n}{m} \cdot \left(pk_{H_2CN_2} - 2pH + \frac{1}{2} pK_c + \frac{1}{2} p[XG]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_x}{\beta_n} \right) \quad (21)$$

$$pC_n = pPP_{Me(OH)_n} - \alpha_{Me^{n+}} - npK_w + pH \quad (22)$$

Уравнения (18), (21) и (22) достаточно полно описывают сложные гетерогенные процессы образования твердых фаз халькогенида и цианамидов металла с использованием тио-, селеномочевины, а также гидроксида металла. Определение pC_n по полученным уравнениям проводится с использованием термодинамических констант ($K_w, K_c, k_{H_2S}, k_{H_2Se}, k_{H_2CN_2}, PP_{Me_mX_n}, PP_{Me(OH)_n}, PP_{Me_m(CN_2)_n}$), либо величин, зависящих от них ($\alpha_{Me^{n+}}, \beta_x, \beta_n$). Поскольку значения большинства приведенных констант являются справочными, то, задаваясь концентрациями тио-, селеномочевины, рН, видом и содержанием в растворе

лигандов, несложно провести расчёт, представив его графически в координатах $pC_n = f(pH)$. Значения pK_c равновесия реакции разложения тио-, селеномочевины по [6], а также по нашим экспериментальным данным [14] в зависимости от вида системы составляют при 293 К 20.8–22.8 и 30.0, соответственно. В [14] представлены температурные зависимости этих констант. Величины $k_{H_2CN_2}, k_{H_2CN_2}$ и их температурные зависимости приведены в [15]. Важно, что выведенные уравнения (21) и (22) оценивают возможность формирования побочных продуктов – гидроксидов и цианамидов металлов, оказывающих значительное влияние как на механизм зарождения халькогенидной фазы, так и на ее структуру и электрофизические свойства.

На рис. 1 приведены результаты расчета граничных условий образования сульфида (кривая 1), гидроксида (кривая 2) и цианамидов (кривая 3) свинца из реакционной смеси $(Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS - NaOH)$ при температуре 298 К. Расчет проводился с использованием следующих значений термодинамических констант: $K_c = 4.78 \cdot 10^{-23}$ [15], $PP_{PbS} = 3.2 \cdot 10^{-29}$ [16], $PP_{Pb(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-16}$ [17], $PP_{PbCN_2} = 1.58 \cdot 10^{-16}$ [18].

На рис. 2 в координатах $pC_n = f(pH)$ представлены условия образования сульфида свинца из раствора $Pb(CH_3COO)_2 - NaOH - TM$ при различных долях превращения соли свинца ($\delta = 0.01$ и 0.99) в сульфид.

Расчеты можно сделать более точными, если учитывать ионную силу раствора μ . Пересчет всех констант в этой связи можно провести, например, по известной формуле [19]:

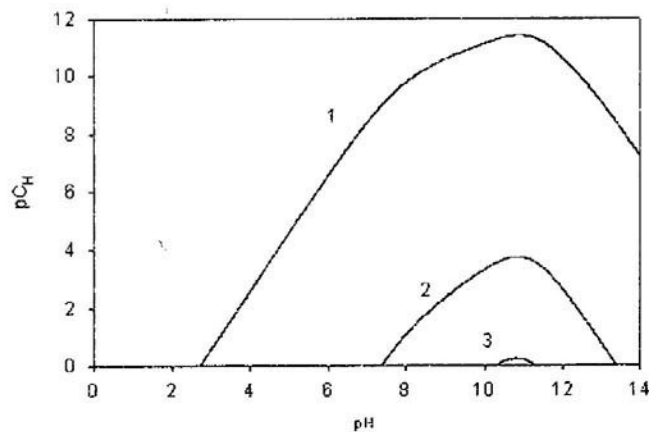


Рис. 1. Граничные условия образования сульфида (1), гидроксида (2) и цианамидов (3), свинца из реакционной смеси $(Pb(CH_3COO)_2 - N_2H_4CS - NaOH)$ при температуре 298 К

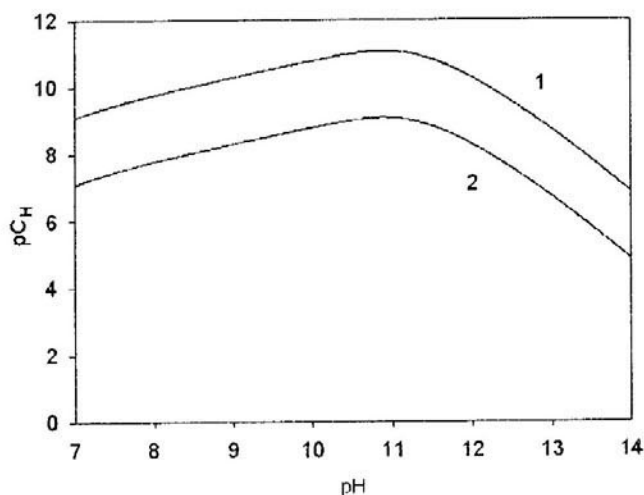
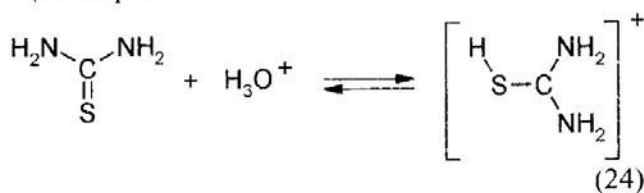


Рис. 2. Области образования сульфида свинца из раствора $Pb(CH_3COO)_2-NaOH-TM$ при различных долях превращения соли свинца в сульфид: $\delta = 0.01$ (1), $\delta = 0.99$ (2)

$$pK_{\mu} = pK_0 - \frac{\Delta z^2 \cdot 0.511 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1.5\sqrt{\mu}} - 0.2\mu \quad (23)$$

где pK_{μ} , и pK_0 – отрицательные логарифмы константы при ионной силе μ и нулевой ионной силе; Δz^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов.

Уточнить расчеты можно, если учесть реакцию протонирования халькогенизатора, которая в случае тиомочевины протекает следующим образом:



$$K_{TMH^+} = \frac{[H \cdot CS(NH_2)_2^+]}{[H_3O^+][CS(NH_2)_2]} = 10^{-1.44} \quad [20] \quad (25)$$

При этом равновесная концентрация халькогенизатора, в частности, тиомочевины в уравнениях (11) и (12) будет определяться следующим образом:

$$[TM]_p = \frac{[TM]_n}{(1 + K_{TMH^+} [H_3O^+])} \quad (26)$$

Однако экспериментально установленные начальные концентрации солей металлов, обеспечивающие визуально определяемое образование соответствующих халькогенидов, отличаются от рассчитанных по уравнению (18) на 3–6 порядков. Основная причина этого заключа-

ется в том, что устойчивое формирование твердой фазы возможно лишь при образовании зародышей критического размера, для возникновения которых необходима определенная степень пересыщения по халькогениду металла. Иначе говоря, ионное произведение в момент появления твердой фазы халькогенида металла должно превышать его произведение растворимости. Это различие в зависимости от условий проведения процесса может достигать нескольких порядков. Помимо температуры на величину метастабильной области зародышеобразования большое влияние оказывает наличие в системе частиц чужеродной твердой фазы, а также скорость создания пересыщения, присутствие растворимых примесей, перемешивание, “история” раствора, его объем и др.

Известно [21], что критическая степень пересыщения связана с величиной критического радиуса соотношением Томсона-Оствальда:

$$\ln \Delta_{кр} = \frac{2\sigma V_M}{RT r_{кр}} \quad (27)$$

где $\Delta_{кр}$ – величина критического пересыщения; σ – удельная поверхностная энергия на границе фаз; V_M – молярный объем осаждаемой фазы; $r_{кр}$ – радиус зародыша критического размера; R – газовая постоянная; T – температура, К.

Очевидно, что учет степени пересыщения при определении условий образования твердой фазы халькогенидов металлов позволяет значительно повысить точность прогнозов. Логично в связи с этим заменить в уравнении (18) pPP на $pPP \Delta_{кр}$, где $\Delta_{кр}$ – величина критического пересыщения в системе по халькогениду металла, которое может быть найдено из уравнения (27). В результате уравнение (18) преобразуется:

$$pC_n = \frac{1}{m} pPP_{Me_n X_n} - p\alpha_{Me^{n+}} - \frac{n}{m} \cdot \left(pK_{H_2X} - 2pH_n + \frac{1}{2} pK_c + \frac{1}{2} p[XG]_n + \frac{1}{2} p \frac{\beta_n}{\beta_x} \right) - p(1-\delta) - \frac{2\sigma V_M}{2.3RT r_{кр}} \quad (28)$$

Проанализируем введенные характеристики твердой фазы с количественной точки зрения. Известно, что поверхность халькогенидов металлов характеризуется относительно большой величиной избыточной поверхностной энергии, находящейся в пределах 0.5 – 3.0 Дж·м⁻² [22]. На

межфазной границе жидкость – твердое эти значения из-за адсорбционных процессов в зависимости от вида соединения и кристаллографических граней роста снижаются на 25-50% [22]. Что касается значений $r_{кр}$, то здесь ситуация более неоднозначная. Известно, что процесс зарождения твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении может идти как по гомогенному, так и гетерогенному механизмам. Это определяется возможностью или невозможностью реализации так называемой гидроокисной схемы зародышеобразования, при которой частицы гидроксидов металлов, либо их коллоидные формы в растворе выступают в качестве ядер конденсации твердой фазы халькогенидов металлов. Тем самым характер механизма зарождения новой фазы будет оказывать существенное влияние на граничные условия образования сульфидов и селенидов металлов. Проведенные расчеты условий образования гидроксидов свинца, кадмия, цинка, олова, ртути, серебра, меди, а также полученные нами экспериментальные данные показали, что образование сульфидов и селенидов серебра и меди в исследуемых системах практически всегда происходит по гомогенному механизму. При осаждении халькогенидов других металлов, образующих более устойчивые гидроксиды, как правило, реализуется процесс гетерогенного зародышеобразования. Можно также выделить гомогенный механизм осаждения некоторых из этих халькогенидов металлов в присутствии сильных лигандов: свинца в сильнощелочной среде, халькогенидов цинка и кадмия в присутствии трилона Б, когда образование гидроксидов металлов не происходит.

Для сравнительной оценки величин $\Delta_{кр}$ и $r_{кр}$ нами проведено их определение в ряде реальных систем. Это делалось двумя путями: непосредственным нахождением $\Delta_{кр}$ как отношения ПИ/ПР для различных составов растворов по факту образования осадка халькогенида металла в течение 24 часов с момента приготовления реакционной смеси и по результатам сравнительных кинетических исследований осаждения сульфидов и селенидов металлов в условиях самопроизвольного и контролируемого зарождения твердой фазы [23]. Полученные результаты оказались достаточно близкими.

При гидрохимическом осаждении сульфида серебра величина $\Delta_{кр}$ составила около $2 \cdot 10^9$, что

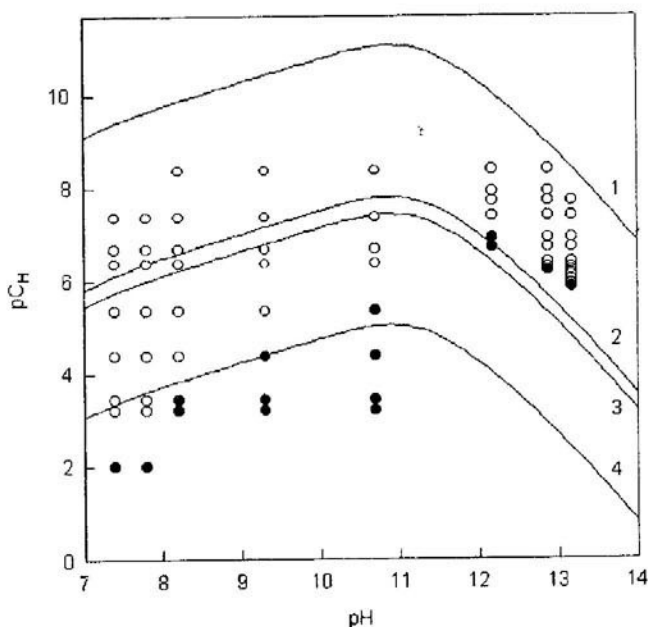


Рис. 3. Граничные условия образования PbS в системе $Pb(CH_3COO)_2-NaOH-N_2H_4CS$ при температуре 298 К. Расчёт проведен по уравнению (18) (1); по уравнению (28) для грани [111] (2), для грани [110] (3), [1010] (4). На рисунке обозначены условия отсутствия (○) и образования (●) осадка PbS в течение 24 часов с момента приготовления реакционной смеси

соответствует, вычисленному по формуле (27), значению $r_{кр}$, равному $2 \cdot 10^{-9}$ м. Полученные результаты полностью соответствуют найденным ранее [24] величинам пересыщений при гомогенном зарождении Ag_2S , составляющем $(1.0-7.8) \cdot 10^9$. Для условий гетерогенного зародышеобразования PbS, CdS, PbSe установленные значения $\Delta_{кр}$ находились в диапазоне от $1.1 \cdot 10^4$ до $3.3 \cdot 10^3$, а найденные по ним величины критических радиусов составили $(3.2-3.8) \cdot 10^{-9}$ м. На рис. 3 представлены граничные условия образования PbS в системе $Pb(CH_3COO)_2-N_2H_4CS-NaOH$, рассчитанные с учетом кристаллизационного фактора для различных граней роста по (28) и экспериментальные данные по образованию сульфида свинца.

Уравнение (28) довольно полно описывает процесс осаждения сульфидов и селенидов металлов тио-, селеномочевинной при их значительном избытке по сравнению с концентрацией соли металла. Используя это выражение, можно целенаправленно подходить к процессу выбора условий синтеза (вид лиганда, pH процесса, начальная концентрация и глубина превращения соли металла), предсказывать равно-

весное состояние системы и определять способы воздействия на него. Решение заключается либо в нахождении области образования халькогенида металла в зависимости от рН и концентрации лигандов, задаваясь начальным содержанием соли металла и долей его превращения в сульфид или селенид, либо определением необходимой доли превращения начальной концентрации металла C_0 , исходя из значений рН и содержания в растворе комплексообразующих агентов.

Таким образом, в работе предложены расчетные уравнения, позволяющие прогнозировать граничные условия образования твердой фазы халькогенидов металлов с использованием тио-, селеномочевины, а также примесных фаз цианамидов и гидроксидов металлов без и с учетом процесса зарождения. Предложены расчетные уравнения для определения условий образования сульфидов и селенидов металлов, исходя из доли превращения исходных солей.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Интеграция" (грант И 0965) и гранта CRDF (проект ЕК-005-Х1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боде Д.Е. Детекторы на основе солей свинца // Физика тонких пленок / Пер. с англ. М.: Мир. 1968. Т. 3. С. 299–327
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир. 1986. 440 с.
3. Meherzi-Maghraoui H., Dachraoui M., Belgacem S. et. al. // Thin Solid Films. 1996. V. 288. P. 217–223.
4. Китаев Г.А., Фофанов Г.М., Лундин А.Б. // Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1967. Т. 3. № 3. С. 473–478.
5. Norr M. K. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 7. P. 278–1279.
6. Китаев Г.А., Большикова Т.П., Фофанов Г.М. и др. Термодинамическое обоснование условий осаждения сульфидов металлов тиомочевинной из водных растворов // Тр. Уральского политехнического института. 1968. № 170. С. 113–126.
7. Воробьев-Десятовский Н. В., Кукушкин Ю. Н., Сибирская В.В // Координационная химия, 1985, Т 11, вып. 10, С 1299-1328
8. Макурин Ю.Н., Плетнев Р. Н., Клецев Д. Г., Желопкин Н. А. Промежуточный комплекс в химических реакциях. Свердловск: АН СССР УрО. 1990. С. 78
9. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Лошкарева Л. Д., Уймин С. Н., Китаев Г. А. // Изв. РАН. Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 665–668.
10. Китаев Г. А., Романов И. Т. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 9. С. 1427–1428.
11. Китаев Г. А., Романов И. Т. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 6. С. 941–943.
12. Китаев Г. А., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Условия формирования поликристаллических пленок $A^{IV}B^{VI}-A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе. В кн.: Физика кристаллизации. Тверь: Изд. Тверск. гос. ун-та. 1994. С.29–38.
13. Батлер Дж. Н. Ионные равновесия. М.: Химия. 1973. 448 с.
14. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Дивинская Г. Г., Морозова И. М. // Вест. УГТУ. Серия химическая. 2003. № 3 (23). С. 120–125.
15. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Виноградова Т. В., Березюк В. Г. // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1. С. 84–86.
16. Егоров А. М. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. В. 2. С. 460–464.
17. Добош Д. Электрохимические потенциалы. М.: Мир. 1980. 355 с.
18. Китаев Г.А., Большикова Т.П., Ятлова Л.Е. // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 11. С. 2173–2175.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.
20. Васильев В.П., Шорохова В.И., Гречина Н.К., Катровцева Л.В. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. В. 9. С. 2313 – 2316.
21. Фролов Ю.Н. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1989. 462 с.
22. Таусон В. Л., Абрамович М. Г. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение. 1988. 272 с.
23. Маскаева Л.Н., Китаев Г. А., Марков В. Ф. Оценка числа зародышей, образующихся по гомогенному механизму в объеме водного раствора. В кн.: Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Красноярск: Изд. Красноярск. гос. тех. ун-та. 1999. С. 42.
24. Большикова Т. П., Китаев Г. А., Двойнин В. И., Дегтярев М.В., Двоскина Л. М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 3. С. 387–390.