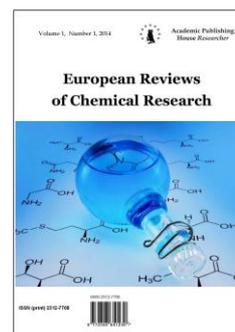


Copyright © 2015 by Academic Publishing House *Researcher*

Published in the Russian Federation
European Reviews of Chemical Research
Has been issued since 2014.
ISSN: 2312-7708
Vol. 3, Is. 1, pp. 56-68, 2015

DOI: 10.13187/ercr.2015.3.56
www.ejournal14.com



UDC 546.815, 221

Composition, Structure, Morphology of thin Films Produced by Hydrochemical Deposition in PbSe-CdSe System

¹Nina V. Zarubina
²Ivan V. Zarubin
³Larisa N. Maskaeva
⁴Vyacheslav F. Markov

¹⁻⁴Ural federal university named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Russian Federation
Mira Street, 19, Ekaterinburg, 620002

¹Post-graduate student

E-mail: nina6131@mail.ru

²Advanced engineer

E-mail: ivan-carevich85@mail.ru

³Doctor of Science (Chemical), Professor

E-mail: mln@ural.ru

⁴Doctor of Science (Chemical), Professor

E-mail: v.f.markov@ustu.ru

Abstract

The area of co-precipitation of lead and cadmium selenide in the reaction system “ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CSeN}_2\text{H}_4$ ” was calculated taking into account the critical nucleus. Thin films of supersaturated solid solutions $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ having the cubic structure *B1* (NaCl) have been produced by hydrochemical co-deposition of lead and cadmium selenide. The patterns of formation of solid solutions $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ and the kinetics of their growth depending on the composition of the reaction mixture have been determined. The structure, composition and morphology of PbSe-CdSe thin films were investigated by methods of X-ray energy dispersive analysis and electron microscopic studies.

Keywords: chemical deposition; thin films; $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$; supersaturated solid solutions.

Введение

Материалы на основе твердых растворов халькогенидов металлов активно применяются при производстве оптоэлектронных приборов и устройств, так как обладают широкой вариабельностью свойств при изменении состава.

Одним из наиболее востребованных полупроводниковых материалов для создания датчиков ИК-излучения продолжает оставаться селенид свинца [1-20]. Ширина его запрещенной зоны позволяет создавать фотоприемники для работы в спектральной области 2–5 мкм. В этой же области находятся молекулярные спектры поглощения воды, метана, углекислого и угарного газов, многих углеводов. Кроме того, в рассматриваемой области спектра в той или иной степени излучают тела, нагретые от 1100 до 200 °С. Именно поэтому фотоприемники для указанного оптического диапазона находят широкое применение в металлургии, медицине, экологии для мониторинга

окружающей среды, газового анализа токсичных сред, в системах предупреждения чрезвычайных ситуаций в технике, раннего обнаружения пожаров.

Материалы на основе селенида кадмия чувствительны к излучению в видимой и ближней инфракрасной области [21, 22]. Они применяются как высокочувствительные фотоприемники при изготовлении видеоконвертеров в видимом диапазоне длин волн. Селенид кадмия – активная среда в полупроводниковых лазерах, материал для изготовления фоторезисторов, фотодиодов, солнечных батарей, пигмент для эмалей, глазурей и художественных красок [23, 24]. Также CdSe используется в бытовой технике, например, в качестве оптодатчика в пультах дистанционного управления.

Перспективность твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$, в первую очередь, определяется вариабельностью свойств от состава. Они востребованы в качестве инфракрасных датчиков ближнего и среднего диапазона, полупроводниковых лазеров, матричных ПЗС структур, создания тепловизионной техники различного назначения, солнечных фотопреобразователей.

На основе $Cd_xPb_{1-x}Se$ могут быть созданы фотоприемники и источники инфракрасного излучения для оптических газоанализаторов [25-29]. Источниками излучения в таких ИК-абсорбционных газоанализаторах служат переизлучающие структуры на основе поликристаллических слоев $Cd_xPb_{1-x}Se$ благодаря наблюдаемой в них высокой фотолюминесценции.

Имеются данные о создании вакуумтермической технологии формирования тонких поликристаллических, хорошо текстурированных слоев твердых растворов в системе PbSe–CdSe [26, 27]. На основе этих структур созданы фоторезисторы и фотодиоды со временем отклика 3–50 мкс. Приборы нашли применение в извещателях пламени; пирометрах, работающих в диапазоне температур 200–1200 °С; малогабаритных тепловизорах.

Привлекательность широко используемого метода гидрохимического осаждения заключается не только в простоте его технологического оформления, отсутствии необходимости в вакууме и высоких температурах, но и в возможности получения пересыщенных твердых растворов в тонкопленочном виде, гибкости управления свойствами наносимых слоев, чего добиться другими методами крайне сложно или практически невозможно [3, 7, 13]. Авторам [30] удалось получить послойным гидрохимическим осаждением пленки CdSe – PbSe и исследовать их методами рентгенографии, растрово-электронной и сканирующей зондовой микроскопией.

В настоящей работе рассматривается возможность совместного гидрохимического осаждения селенидов кадмия и свинца в форме тонких пленок и исследование их состава, структуры и морфологии.

Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$ проводили на предварительно обезжиренные ситалловые подложки из ванны, содержащей ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$, хлорид кадмия $CdCl_2$, трехзамещенный цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$, водный раствор аммиака NH_4OH , селеномочевину $CSeN_2H_4$, йодид аммония NH_4I и сульфит натрия Na_2SO_3 . В приведенной реакционной смеси комплексообразующими агентами наряду с гидроксид-ионами выступали: для свинца – цитрат-ионы, для кадмия – аммиак. Введение сульфита натрия Na_2SO_3 обеспечивало антиоксидантную составляющую, препятствующую окислению селеномочевины кислородом воздуха, а йодид аммония играл роль сенсibiliзирующей добавки, т.е. повышал чувствительность осаждаемых пленок к ИК-излучению. Селеномочевина в реакционной смеси играла роль халькогенизатора, т.е. источника ионов серы.

Толщина синтезированных слоев оценивалась с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ–4М.

Кристаллическую структуру пленок исследовали методом рентгеновской дифракции в медном-излучении на дифрактометре D/max – 2500 фирмы RIGAKU (Япония) с использованием монохроматизированного (графитовый монохроматор) $Cu/K\alpha_1$ излучения, $\lambda = 1,5406$ А. Съёмку проводили при комнатной температуре в интервале углов от 20° до 80° в режиме сканирования с шагом 0,02° и временем

накопления сигнала 5 с. Измерение величины периода решетки $Pb_{x-1}Cd_xSe$ и уточнение структурных параметров проводились методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы FULLPROF [31].

Элементный анализ синтезированных пленок и одновременное определение химического состава в локальных зонах с высоким пространственным разрешением на все элементы проводился на энерго-дисперсионном спектрометре INCA ENERGY 200. Все спектры были сняты при ускоряющем напряжении 20 кВ при наклоне образца 35° .

Электронно-микроскопические изображения пленок выполнены при помощи растрового электронного микроскопа JSM-5900 LV с различным увеличением.

Результаты и их обсуждение

Целенаправленный синтез пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ требуемого состава путем гидрохимического соосаждения индивидуальных селенидов свинца и кадмия значительно облегчается после проведения предварительных термодинамических расчетов ионных равновесий в реакционной системе, содержащей ацетат свинца, хлорид кадмия, трехзамещенный цитрат натрия, водный раствор аммиака NH_4OH , селеномочевину.

На рис. 1 представлена область соосаждения индивидуальных селенидов $PbSe$ (кривая 1) и $CdSe$ (кривая 2) в цитратно-аммиачной системе, а также и сопутствующих их образованию труднорастворимых гидроксидов металлов, граничные условия которых рассчитаны по начальному состоянию системы, учитывая критический радиус зародышеобразования [32], по уравнению, предложенному в работе [33]. Анализ рисунка показывает, что в цитратно-аммиачной системе совместное осаждение $PbSe$ и $CdSe$ возможно в широком диапазоне $pH=8-14$, что создает потенциальную возможность формирования на их основе твердых растворов замещения. В выбранной системе прогнозируется образование примесных фаз в виде гидроксидов металлов $Cd(OH)_2$ (кривая 3), $Pb(OH)_2$ (кривая 4), а осаждение цианамидов металлов не предполагается.

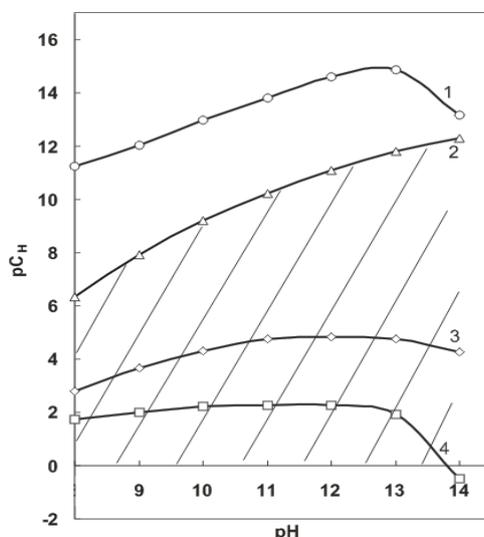


Рис. 1. Граничные условия образования $CdSe$ (1), $PbSe$ (2), $Cd(OH)_2$ (3), $Pb(OH)_2$ (4) в цитратно-аммиачной системе при 298 К.

Область совместного осаждения $PbSe$ и $CdSe$ (заштрихована)

Найденная область совместного осаждения селенидов металлов определила выбор концентраций компонентов реакционной смеси и позволила установить рабочую рецептуру.

В процессе разработки и оптимизации условий осаждения пленок в системе $PbSe-CdSe$ из цитратно-аммиачной системы была исследована как кинетика роста пленок, полученных при соосаждении.

На рис. 2 приведены зависимости изменения толщины пленок, полученных при совместном осаждении селенидов свинца и кадмия, от температуры процесса синтеза при различном времени его протекания. Из рисунка видно, что максимальная толщина соосажденных селенидов свинца и кадмия от температуры процесса синтеза составляет ~1,05 мкм. Причем увеличение продолжительности осаждения вдвое с 45 мин до 90 мин повышает толщину пленок примерно на четверть.

Следует отметить, что существенное влияние кроме температуры процесса на толщину пленок оказывает концентрация соли свинца и селеномочевины. Увеличение содержания кадмия в реакционной смеси ингибирует процесс роста пленок.

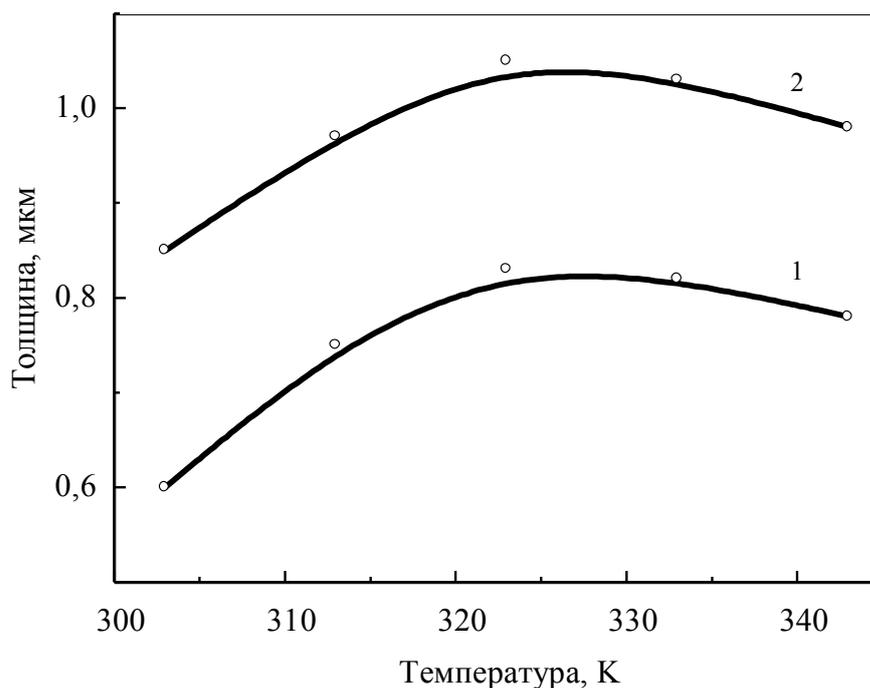


Рис. 2. Зависимость толщины совместно осажденных PbSe и CdSe пленок от температуры процесса при продолжительности синтеза 45 мин (1) и 90 мин (2)

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) [34]. 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 периода 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. В результате максимально достигнутое содержание CdSe составляет 21,9 моль.%.

С использованием полученных данных была построена зависимость содержания селенида кадмия в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}Se$ от концентрации соли кадмия в реакционной смеси (рис. 3).

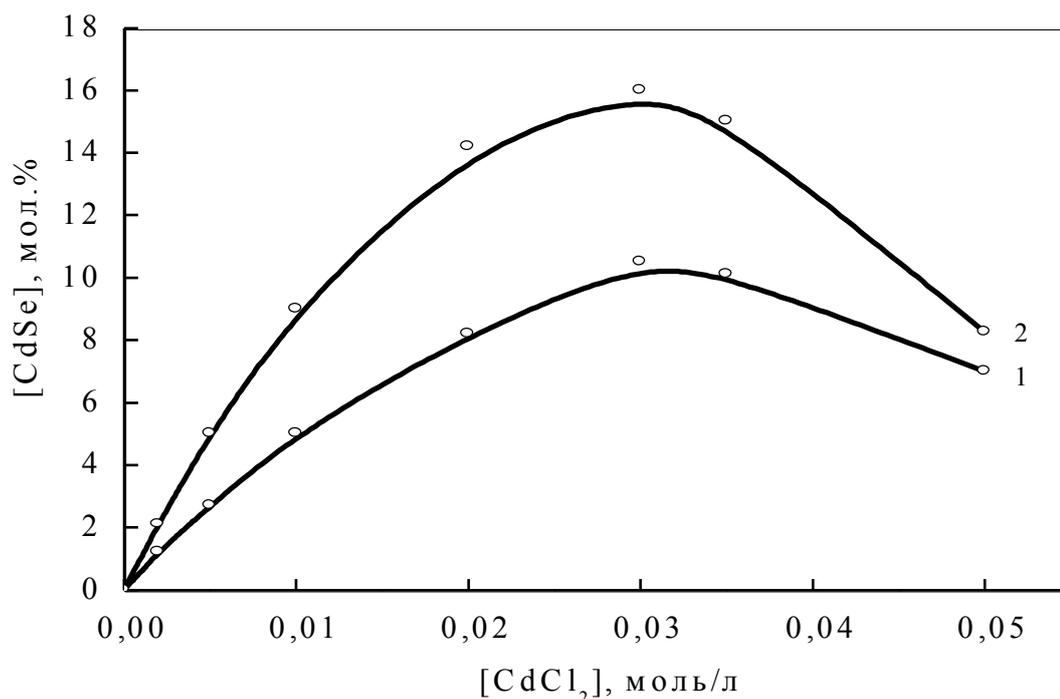


Рис. 3. Зависимость содержания селенида кадмия в пленках твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$ от концентрации соли кадмия в реакционной смеси при начальных концентрациях ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, моль/л: 0,06 (1); 0,04 (2). Температура процесса 333 К. Время осаждения – 60 мин.

Видно, что повышение концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси ведет к постепенному увеличению содержания селенида кадмия в твердом растворе до определенного максимального значения, равного 16,0 моль. % при концентрации соли кадмия 0,35 моль/л. Дальнейшее возрастание концентрации $CdCl_2$ в реакционной смеси сопровождается обеднением твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ по кадмию. Объяснение полученной зависимости может быть связано с изменением термодинамических условий в системе, способствующих преобладающему осаждению $CdSe$ в виде собственной индивидуальной фазы. Процесс участия кадмия в формировании твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}Se$ становится термодинамически менее выгодным.

Большой интерес представляло оценить влияние температуры процесса на содержание $CdSe$ в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}Se$. Исследования были проведены при 333, 343, 348, 353, 363 К. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Анализ рисунка показывает, что максимальное содержание $CdSe$ в твердом растворе $Cd_xPb_{1-x}Se$ соответствует температуре процесса 353 К и достигает 13,2 моль.% (кривая 1) при концентрации соли свинца 0,06 моль/л.

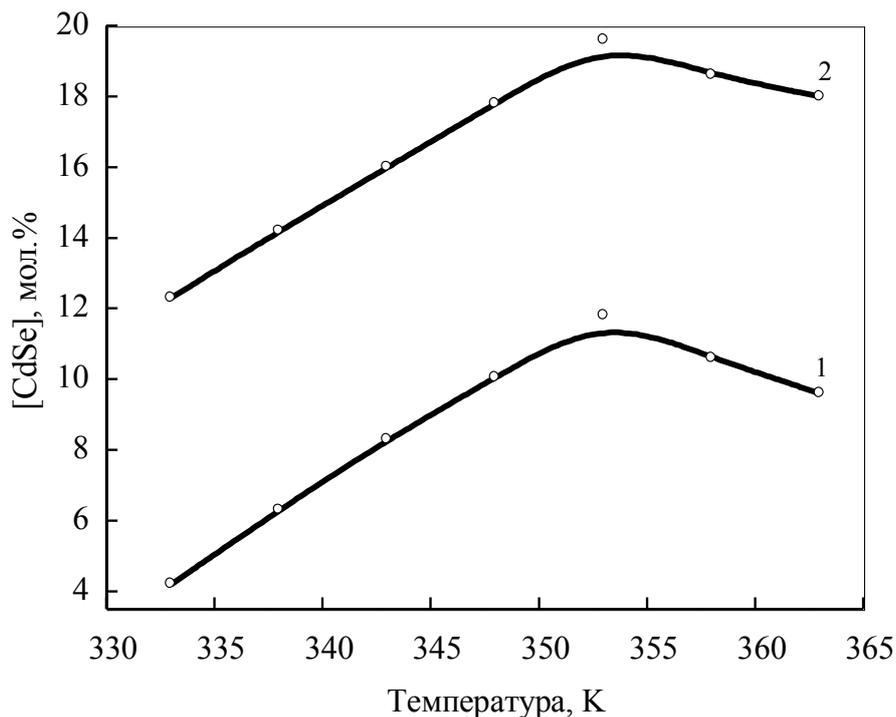
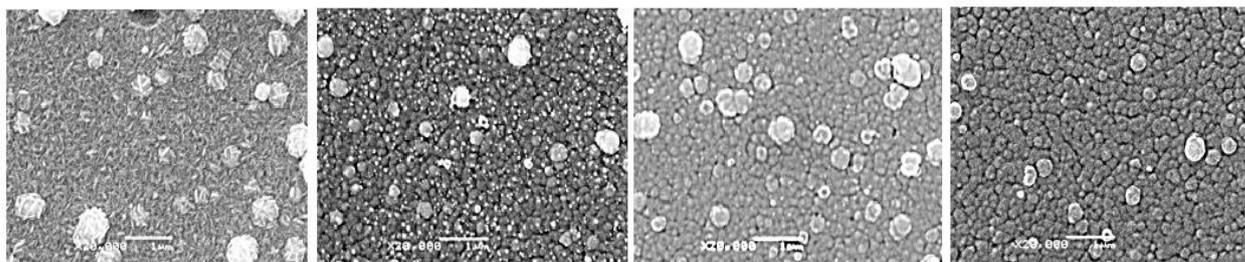


Рис. 4. Зависимость содержания селенида кадмия в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ от температуры процесса при концентрации соли свинца в реакционной ванне 0,06 (1) и 0,03 моль/л (2)

Уменьшение содержания ацетата свинца в реакционной ванне до 0,03 моль/л повышает процент селенида кадмия в твердом растворе (кривая 2) во всем температурном интервале.

Следует сказать, что согласно равновесной фазовой диаграмме системы CdSe-PbSe [35], синтезированные при 333–363 К твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ являются сильно пересыщенными по замещающему компоненту и фактически не могут быть получены высокотемпературными методами.

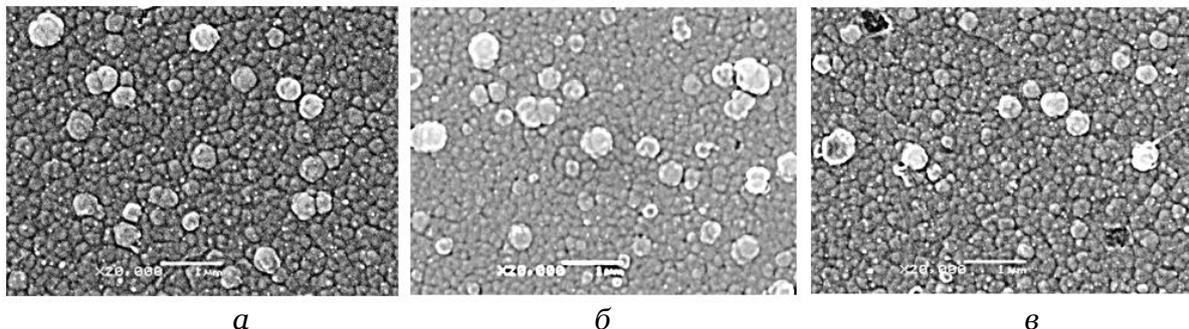
Электронно-микроскопические исследования пленок осажденных селенидов свинца и кадмия показали, что образование твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ сопровождается изменением морфологии пленок. При замещении ионов свинца в решетке PbSe ионами кадмия происходит уменьшение размеров кристаллитов, образующих пленку и приобретение ими выраженной зернистой структуры. На рис. 5 и 6 приведены электронно-микроскопические изображения пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, осажденных соответственно при варьировании соли кадмия в реакционной смеси и температуры процесса. Анализ изображений показывает, что, если пленка индивидуального PbSe (см. рис. 5) состоит из кристаллов кубической формы, размеры которых составляют 155–620 нм, то добавление соли кадмия в реакционную смесь в количестве 0,02 моль/л приводит к формированию зернистой структуры.



а *б* *в* *г*
 Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение свежесоздаваемых пленок PbSe (а) и $Cd_xPb_{1-x}Se$, синтезированных из реакционной смеси с концентрацией хлорида кадмия, моль/л: 0,02 (б), 0,035 (в), 0,05 (г)

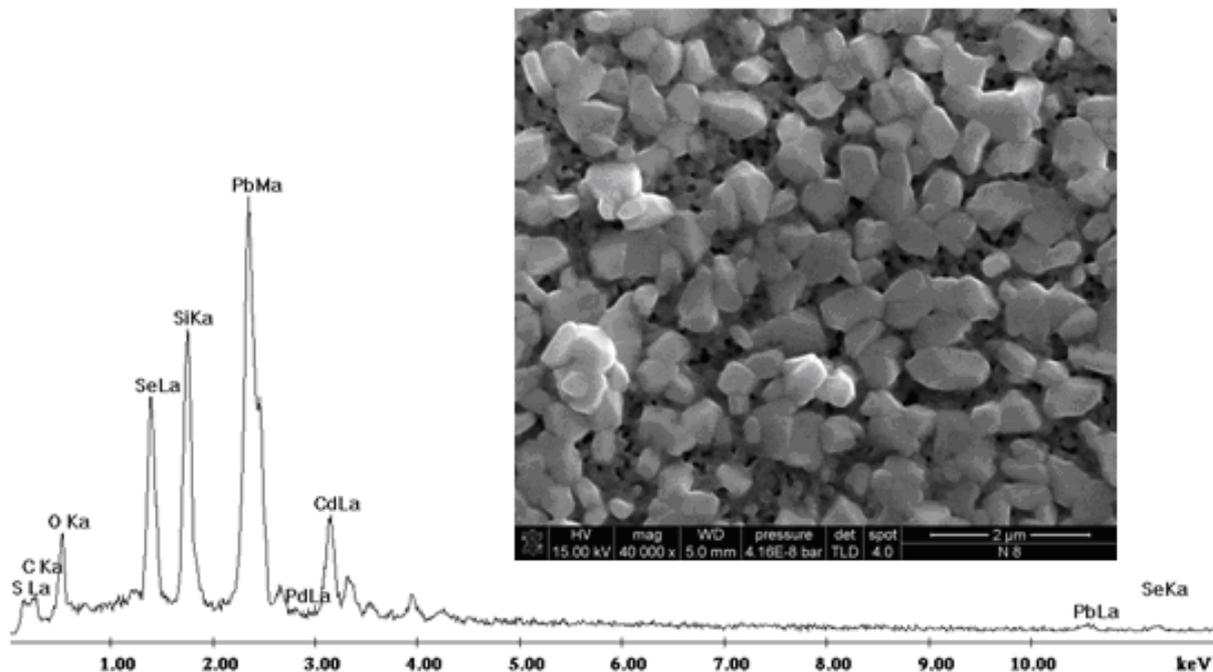
Кристаллиты уменьшают свои размеры до 135–500 нм. Увеличение концентрации моли кадмия до 0,035 и затем до 0,05 моль/л сопровождается дальнейшим уменьшением среднего размера частиц до 115–450 нм. Напрашивается вывод о том, что увеличение пересыщения твердого раствора по замещающему компоненту CdSe сопровождается асимптотным уменьшением размера кристаллитов. Таким образом, имеет место размерный эффект [PbCdS].

Влияние температуры синтеза демонстрируют электронно-микроскопические изображения пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}Se$, полученных при 343 (а), 353 (б), 363 К (в) (рис. 6). Так, если при 343 К размер зерен кристаллитов составляет 130–520 нм, при 353 К наблюдается некоторое уменьшение их среднего диаметра до 115–500 нм, то при 363 К дальнейшего уменьшения размера практически не происходит, и они остаются равными 115–500 нм.

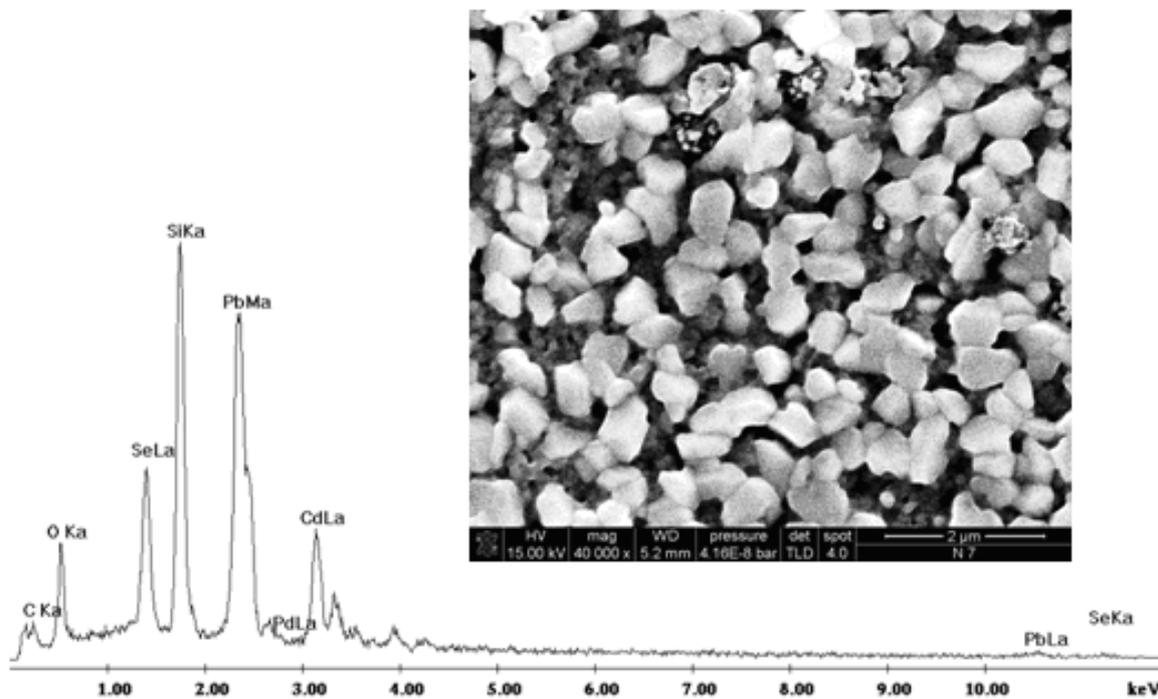


а *б* *в*
 Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение пленок $Cd_xPb_{1-x}Se$, осажденных при 343 К (а), 353 К (б), 363 К (в). Продолжительность осаждения – 60 мин.

Для подтверждения химического состава полученных пленок $Cd_xPb_{1-x}Se$ был проведен их элементный анализ с использованием энерго-дисперсионного и рентгено-спектрального методов исследования. Локальное определение химического состава с высоким пространственным разрешением на все элементы проводилось на энерго-дисперсионном спектрометре INCA ENERGY 200. Все спектры были сняты при ускоряющем напряжении 20 кВ при наклоне образца 35°. На рис. 7 приведены энерго-дисперсионные спектры пленок $Cd_xPb_{1-x}Se$ различного состава и их электронные микроизображения.



a



б

Рис. 7. Энерго-дисперсионный спектры и соответствующие им микрофотографии образцов пленок $\text{Cd}_{0,012}\text{Pb}_{0,988}\text{Se}$ (*a*) и $\text{Cd}_{0,043}\text{Pb}_{0,957}\text{Se}$

Анализ энерго-дисперсионных спектров показывает присутствие в слоях наряду с основными элементами Pb, Cd и Se примесей атомов O, S и C, как составляющих оксидных фаз, продуктов разложения селеномочевины и присутствия сульфита натрия в реакционной смеси.

Данные рентгено-спектрального анализа в целом подтверждают результаты рентгеновских исследований. Однако есть две обращающих на себя внимание особенности. Во всех случаях содержание кадмия в пленках превышает его количество в структуре твердого раствора. Если эти различия для низких концентраций соли кадмия в реакционной смеси составляют 1–5 мол. %, то с повышением концентрации соли в реакторе количество CdSe в слое резко увеличивается, и различия могут достигать 20–25 мол. %. Это связано с образованием в пленках индивидуальной фазы селенида кадмия. Вторая особенность – пленки $Cd_xPb_{1-x}Se$ характеризуются значительной нестехиометрией по селену, содержание которого по результатам рентгено-спектрального анализа в поверхностных слоях составляет 37,9–43,4 мол. %.

Выводы

1. Тонкие пленки $Cd_xPb_{1-x}Se$ являются перспективными материалами оптоэлектроники и сенсорной техники, значительно расширяя область их использования за счет регулирования состава.
2. Определена область совместного осаждения селенидов свинца и кадмия из водных растворов, содержащих соли кадмия, свинца, селеномочевину, йодистый аммоний, аммиак и гидроксид аммония.
3. Из цитратно-аммиачной системы при температуре 353 К получены пленки совместно осажденных PbSe и CdSe.
4. Показано, что при совместном химическом осаждении селенидов свинца и кадмия происходит формирование пересыщенных твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}Se$ ($0 < x < 0,219$). Данные рентгено-спектрального анализа подтверждают результаты рентгеновских исследований. Зависимость содержания селенида кадмия в составе твердого раствора от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси имеет экстремальный характер.

Примечания:

1. Taylor S. E. On time delays in lead salt semiconductor diode lasers / S.E. Taylor / Appl. Phys. A: Materials Science and Processing. 1986. V. 39. № 2. P. 91–94.
2. J.E. Hill, R.R. Chamberlin, "Process for marking conductive film", Patent USA. N 3, 148, 084. from 08.09.1964.
3. Мухамедзянов Х.Н. Сравнительные фотоэлектрические характеристики наноструктурированных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$, полученных совместным и послойным осаждением PbSe и SnSe / Х.Н. Мухамедзянов, Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. / Физика техника полупроводников. 2014. Т.48. № 2. С. 278-282.
4. Курбатов Л.Н. Очерк истории приемников инфракрасного излучения на основе халькогенидов свинца / Л.Н. Курбатов / Вопросы оборонной техники. 1995. В. 1-2. С. 3.
5. Войтович Г.Д. Исследование оптических свойств, структуры и фазового состава слоев сульфида и селенида свинца / Г.Д. Войтович, М.С. Давыдов, А.И. Иванов, Г.П.Тихомиров / Опτικο-механ. пром. 1966. № 12. С. 9–12.
6. Голубченко Н.В. Исследование микроструктуры и фазового состава поликристаллических слоев селенида свинца в процессе термического окисления / Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова / Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 464-477.
7. Сергеева А.С. Термосенсибилизация химически осажденных пленок на основе твердых растворов $PbSe_yS_{1-y}$ / Сергеева А.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. / Физика и химия стекла. 2014. Т.40. № 2. С. 298-307.
8. Гамарц А.Е. Определение профиля диффузии кислорода в поликристаллических слоях селенида свинца методом ядерного микроанализа / А.Е. Гамарц, В.М. Лебедев, В.А. Мошников / Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. В. 10. С. 1195-1197.
9. Томаев В.В. Эллипсометрический контроль параметров пленок селенида свинца при окислении / В.В. Томаев, М.Ф. Панов / Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 511-515.

10. Фрейк Д.М. Изотермический отжиг пленок селенида свинца / Д.М. Фрейк, Б.Ф. Костик, Л.И. Борик / Неорнан. материалы. 1984. Т. 20. № 5. С. 756-762.
11. Смирнова З.И. Модификация поверхности тонкопленочного селенида свинца путем выдержки в растворе соли олова(II) / Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И., Кузнецов М.В. / Ж. Конденсированные среды и межфазные границы 2012. Т.14. № 2. С. 250-255.
12. Томаев В.В. Исследование продуктов окисления селенида свинца методом ИК спектроскопии / В.В. Томаев, И.В. Чернышева, П.А. Тихонов / Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 883-889.
13. Кирсанов А.Ю. Компьютерное моделирование процесса получения твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ гидрокхимическим осаждением $PbSe$ и $SnSe$ / Кирсанов А.Ю., Марков В.Ф., Смирнова З.И., Маскаева Л.Н., / Успехи прикладной физики. 2013. Т.1. № 4. С. 516-519
14. Буткевич В.Г. Фотоприёмники и фотоприёмные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца / В. Г. Буткевич, В.Д. Бочков / Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66-112.
15. Юнович А.Э. Вынужденное излучение тонких пленок халькогенидов свинца при фотовозбуждении / А.Э. Юнович, В.П. Тен, М.С. Федоров / Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9. В. 5. С. 904-905.
16. Мухамедзянов Х.Н. Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца / Х.Н. Мухамедзянов, М.П. Миронов, С.И. Ягодин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков / Цветные металлы. 2009. № 12. С. 57-60.
17. Серов И.Н. Анализ структурных характеристик нанокристаллических слоев селенида свинца / И.Н. Серов, М.А. Иошт, С.В. Кощев / Микросистемная техника. 2004. №8. С. 17-20.
18. Смирнова З.И. Влияние йодсодержащей добавки на состав, структуру и морфологию химически осажденных пленок селенида свинца / Смирнова З.И., Баканов В.М., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Воронин В.И. / Физика твердого тела. 2014. Т.56. Вып.12. С. 2468-2474
19. Урусов В.С. Твердые растворы в виде минералов / В.С. Урусов / Соросовский образовательный журнал. 1996. №11. С. 54-60.
20. Галески Ф. Вынужденное излучение тонких пленок $PbSe$ при комнатной температуре / Ф. Галески, И.А. Дрозд, Л.Я. Лебедева / ФТП. 1977. Т. 11 В. 3. С. 568-570.
21. Воробель В.М. Электрофизические проявления структурных преобразований в слоях селенида кадмия / В.М. Воробель, В.С. Гриневич, В.А. Смынтина / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. №10. С. 107-111.
22. Бачериков Ю.Ю. Фотолюминесценция наночастиц $CdSe$ в пористом GaP / Ю.Ю. Бачериков, О.Б. Охрименко / ФТП. 2009. Т. 43. В.11. С. 1473-1476.
23. Гамарц А.Е. Фотолюминесценция в поликристаллических слоях $Pb_{1-x}Cd_xSe$ активированных в присутствии паров йода / А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова / ФТП. 2006. Т. 40. В. 6. С. 683-685.
24. Непомнящий С.В. Фоточувствительность поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Cd_xSe$ / С.В. Непомнящий, А.В. Пашкевич, Ю.Л. Шелехин / ФТП. 1984. Т. 18. В. 12. С. 2233-2235.
25. Дийков Л.К. Влияние УФ света на фоточувствительность поликристаллических пленок $Pb_{1-x}Cd_xSe$ / Л.К. Дийков, С.В. Непомнящий, А.В. Пашкевич / ФТП. 1983. Т. 18. В. 6. С. 1128-1130.
26. Гамарц А.Е. Поликристаллические слои $Cd_xPb_{1-x}Se$ с эффективной фотолюминесценцией. Модель зерна / А.Е. Гамарц, В.А. Мошников / Петербургский журнал электроники. 2005. № 4. С. 83-88.
27. Ильин В.А. Фоточувствительность поликристаллических пленок на основе $Pb_{1-x}Cd_xSe$ / В.А. Ильин, А.А. Петров, М.С. Писаревский / Петербургский журнал электроники. 2001. № 4. С. 93-100.
28. Спивак Ю.М. Особенности строения фоточувствительных поликристаллических слоев сетчатого типа на основе $PbCdSe$ / Ю.М. Спивак, В.А. Мошников / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. №1. С. 97-102.

29. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис, пер. с англ. М.: Мир. 1984. 480 с. Перевод изд.: An introduction to chemical equilibrium and kinetics / L. Meites.
30. Чуфаров А.Ю., Зарубина Н.В., Форостяная Н.А., Ермаков А.Н., Григоров И.Г., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Зайнуллин Ю.Г. Геометрии и состав тонких мультислойных пленок на основе селенидов кадмия и свинца / Поверхность. 2014. № 1. С. 71-76.
31. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65-71.
32. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом / Изв.АН. Серия химическая. 2014. № 7. С. 1523-1532.
33. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов осаждением тио- и селеномочевиной / Журнал физической химии. 2010. Т. 86. № 8. С. 1421-1426.
34. Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник / Под ред. Новоселовой А.В., Лазарева В.В. М.: Наука, 1976. 339 с.
35. Шелимова Л.Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. М.: Наука. 1991. 368 с.

References

1. Taylor S. E. On time delays in lead salt semiconductor diode lasers / S.E. Taylor / Appl. Phys. A: Materials Science and Processing. 1986. V. 39. № 2. P. 91–94.
2. J.E. Hill, R.R. Chamberlin, "Process for marking conductive film", Patent USA. N 3, 148, 084. from 08.09.1964.
3. Mukhamedzyanov Kh.N. Sravnitel'nye fotoelektricheskie kharakteristiki nano-strukturirovannykh plenok $Pb_{1-x}Sn_xSe$, poluchennykh sovместnym i posloinym osazhdeniem $PbSe$ i $SnSe$ / Kh.N. Mukhamedzyanov, Markov V.F., Maskaeva L.N. / Fizika tekhnika poluprovodnikov. 2014. T.48. № 2. S. 278-282.
4. Kurbatov L.N. Oчерk istorii priemnikov infrakrasnogo izlucheniya na osnove khal'kogenidov svintsya / L.N. Kurbatov / Voprosy oboronnoy tekhniki. 1995. V. 1-2. S. 3.
5. Voitovich G.D. Issledovanie opticheskikh svoystv, struktury i fazovogo sostava sloev sul'fida i selenida svintsya / G.D. Voitovich, M.S. Davydov, A.I. Ivanov, G.P.Tikhomirov / Optiko-mekhan. prom. 1966. № 12. S. 9–12.
6. Golubchenko N.V. Issledovanie mikrostruktury i fazovogo sostava polikristallicheskikh sloev selenida svintsya v protsesse termicheskogo okisleniya / N.V. Golubchenko, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova / Fizika i khimiya stekla. 2006. T. 32. № 3. S. 464-477.
7. Sergeeva A.S. Termosensibilizatsiya khimicheskii osazhdennykh plenok na osnove tverdykh rastvorov $PbSe_{1-y}S_y$ / Sergeeva A.S., Markov V.F., Maskaeva L.N. / Fizika i khimiya stekla. 2014. T.40. № 2. S 298-307
8. Gamarts A.E. Opredelenie profilya diffuzii kisloroda v polikristallicheskikh sloyakh selenida svintsya metodom yadernogo mikroanaliza / A.E. Gamarts, V.M. Lebedev, V.A. Moshnikov / Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2004. T. 38. V. 10. S. 1195-1197.
9. Tomaev V.V. Ellipsometricheskii kontrol' parametrov plenok selenida svintsya pri okislenii / V.V. Tomaev, M.F. Panov / Fizika i khimiya stekla. 2006. T. 32. № 3. S. 511-515.
10. Freik D.M. Izotermicheskii otzhig plenok selenida svintsya / D.M. Freik, B.F. Kostik, L.I. Borik / Neornan. materialy. 1984. T. 20. № 5. S. 756-762.
11. Smirnova Z.I. Modifikatsiya poverkhnosti tonkoplenochnogo selenida svintsya putem vyderzhki v rastvore soli olova(II) / Smirnova Z.I., Maskaeva L.N., Markov V.F., Voronin V.I., Kuznetsov M.V. / Zh. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy 2012. T.14. № 2. S. 250-255.
12. Tomaev V.V. Issledovanie produktov okisleniya selenida svintsya metodom IK spektroskopii / V.V. Tomaev, I.V. Chernysheva, P.A. Tikhonov / Fizika i khimiya stekla. 2007. T. 33. № 6. S. 883-889.

13. Kirsanov A.Yu. Komp'yuternoe modelirovanie protsessa polucheniya tverdykh rastvorov $Pb_{1-x}Sn_xSe$ gidrokhimicheskim osazhdeniem $PbSe$ i $SnSe$ / Kirsanov A.Yu., Markov V.F., Smirnova Z.I., Maskaeva L.N., / Uspekhi prikladnoi fiziki. 2013. T.1. № 4. S. 516-519.
14. Butkevich V.G. Fotopriemniki i fotopriemnye ustroystva na osnove polikristallicheskih i epitaksial'nykh sloev khal'kogenidov svintsya / V. G. Butkevich, V.D. Boch-kov / Prikladnaya fizika. 2001. № 6. S. 66-112.
15. Yunovich A.E. Vynuzhdennoe izluchenie tonkikh plenok khal'kogenidov svintsya pri fotovozbuzhdenii / A.E. Yunovich, V. P. Ten, M.S. Fedorov / Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 1975. T. 9. V. 5. S. 904-905.
16. Mukhamedzyanov Kh.N. Poluchenie nanostrukturirovannykh vysokofunktsional'nykh plenok selenida svintsya / Kh.N. Mukhamedzyanov, M.P. Mironov, S.I. Yagodin, L.N. Maskaeva, V.F. Markov / Tsvetnye metally. 2009. № 12. S. 57-60.
17. Serov I.N. Analiz strukturnykh kharakteristik nanokristallicheskih sloev selenida svintsya / I.N. Serov, M.A. Iosht, S.V. Koshcheev / Mikrosistemnaya tekhnika. 2004. №8. S. 17-20.
18. Smirnova Z.I. Vliyanie iodsoderzhashchei dobavki na sostav, strukturu i morfologiyu khimicheskii osazhdennykh plenok selenida svintsya / Smirnova Z.I., Bakanov V.M., Maskaeva L.N., Markov V.F., Voronin V.I. / Fizika tverdogo tela. 2014. T.56. Vyp.12. S. 2468-2474.
19. Urusov V.S. Tverdye rastvory v vide mineralov / V.S. Urusov / Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal. 1996. №11. S. 54-60.
20. Galeski F. Vynuzhdennoe izluchenie tonkikh plenok $PbSe$ pri komnatnoi temperature / F. Galeski, I.A. Drozd, L.Ya. Lebedeva / FTP. 1977. T. 11 V. 3. S. 568-570.
21. Vorobel' V.M. Elektrofizicheskie proyavleniya strukturnykh preobrazovaniy v sloyakh selenida kadmiya / V.M. Vorobel', V.S. Grinevich, V.A. Smyntina / Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya. 2008. №10. S. 107-111.
22. Bacherikov Yu.Yu. Fotolyuminesentsiya nanochastits $CdSe$ v poristom GaP / Yu.Yu. Bacherikov. O.B. Okhrimenko / FTP. 2009. T. 43. V.11. S. 1473-1476
23. Gamarts A.E. Fotolyuminesentsiya v polikristallicheskih sloyakh $Pb_{1-x}Cd_xSe$ aktivirovannykh v prisutstvii parov ioda / A.E. Gamarts, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova / FTP. 2006. T. 40. V. 6. S. 683-685.
24. Nepomnyashchii S.V. Fotochuvstvitel'nost' polikristallicheskih plenok $Pb_{1-x}Cd_xSe$ / S.V. Nepomnyashchii, A.V. Pashkevich, Yu.L. Shelekhin / FTP. 1984. T. 18. V. 12. S. 2233-2235.
25. Diikov L.K. Vliyanie UF sveta na fotochuvstvitel'nost' polikristallicheskih plenok $Pb_{1-x}Cd_xSe$ / L.K. Diikov, S.V. Nepomnyashchii, A.V. Pashkevich / FTP. 1983. T. 18. V. 6. S. 1128-1130.
26. Gamarts A.E. Polikristallicheskie sloi $Cd_xPb_{1-x}Se$ s effektivnoi fotolyuminesentsiei. Model' zerna / A.E. Gamarts, V.A. Moshnikov / Peterburgskii zhurnal elektroniki. 2005. № 4. S. 83-88.
27. Il'in V.A. Fotochuvstvitel'nost' polikristallicheskih plenok na osnove $Pb_{1-x}Cd_xSe$ / V.A. Il'in, A.A. Petrov, M.S. Pisarevskii / Peterburgskii zhurnal elektroniki. 2001. № 4. S. 93-100.
28. Spivak Yu.M. Osobennosti stroeniya fotochuvstvitel'nykh polikristallicheskih sloev setchatogo tipa na osnove $PbCdSe$ <I> / Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov / Poverkh-nost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya. 2010. №1. S. 97-102.
29. Meitis L. Vvedenie v kurs khimicheskogo ravnovesiya i kinetiki / L. Meitis, per. s angl. M.: Mir. 1984. 480 s. Perevod izd.: An introduction to chemical equilibrium and kinetics / L. Meites.
30. Chufarov A.Yu., Zarubina N.V., Forostyanaya N.A., Ermakov A.N., Grigorov I.G., Maskaeva L.N., Markov V.F., Zainullin Yu.G. Geometrii i sostav tonkikh mul'tisloinykh plenok na osnove selenidov kadmiya i svintsya / Poverkhnost'. 2014. № 1. S. 71-76
31. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / J. Appl. Ctyst. 1969. V. 2. P. 65-71
32. Markov V.F., Maskaeva L.N. Osobennosti zarodysheobrazovaniya i mekhanizm rosta plenok sul'fidov metallov pri osazhdenii tiokarbamidom / Izv.AN. Seriya khimiche-skaya. 2014. № 7. S. 1523-1532

33. Markov V.F., Maskaeva L.N. Raschet granichnykh uslovii obrazovaniya tverdoi fa-zy sul'fidov i selenidov osazhdeniem tio- i selenomochevinoi / Zhurnal fizicheskoi khimii. 2010. T. 86. № 8. С. 1421-1426.

34. Fiziko-khimicheskie svoistva poluprovodnikovyykh materialov. Spravochnik / Pod red. Novoselovoi A.V., Lazareva V.V. M.: Nauka, 1976. 339 s.

35. Shelimova L.E. Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii. Sistemy na osnove khal'kogenidov Si, Ge, Sn, Pb. M.: Nauka. 1991. 368 s.

УДК 546.815, 221

Состав, структура, морфология гидрохимически осажденных пленок в системе PbSe–CdSe

¹ Нина Викторовна Зарубина

² Иван Владимирович Зарубин

³ Лариса Николаевна Маскаева

⁴ Вячеслав Филиппович Марков

¹⁻⁴ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Российская Федерация

620002, Россия, Свердловская область, Екатеринбург, ул. Мира, 19

¹ Аспирант

E-mail: nina6131@mail.ru

² Ведущий инженер

E-mail: ivan-carevich85@mail.ru

³ Профессор, доктор химических наук

E-mail: mln@ural.ru

⁴ Профессор, доктор химических наук

E-mail: v.f.markov@ustu.ru

Аннотация. С учетом критического зародыша рассчитана область совместного осаждения селенидов свинца и кадмия в реакционной системе “Pb(CH₃COO)₂ – CdCl₂ – Na₂C₆H₅O₇ – NH₄OH – CSeN₂H₄”. Гидрохимическим соосаждением селенидов свинца и кадмия получены тонкие пленки пересыщенных твердых растворов Cd_xPb_{1-x}Se с кубической структурой B1 (NaCl). Установлены закономерности образования твердых растворов Cd_xPb_{1-x}Se и кинетика их роста в зависимости от состава реакционной смеси. Методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализов, электронно-микроскопическими исследованиями изучены структура, состав и морфология пленок PbSe–CdSe.

Ключевые слова: химическое осаждение; тонкие пленки; Cd_xPb_{1-x}Se; пересыщенные твердые растворы замещения.