

## Термодинамическое обоснование возможности получения пленок твердых растворов в системе PbSe–SnSe химическим соосаждением

© Будкина<sup>1</sup> Виктория Алексеевна, Бельцева<sup>1</sup> Анастасия Викторовна, Маскаева<sup>1,2\*</sup> Лариса Николаевна

<sup>1</sup> Кафедра физической и коллоидной химии. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002. Свердловская область. Россия. Тел.: +7 (343) 375-93-18. E-mail: [larisamaskaeva@yandex.ru](mailto:larisamaskaeva@yandex.ru)

<sup>2</sup> Кафедра химии и процессов горения. Уральский институт ГПС МЧС России. ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022. Свердловская область. Россия. Тел.: +7 (343) 360-81-68.

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** ионные равновесия, граничные условия образования, химическое соосаждение, тонкие пленки, селенид свинца, селенид олова, отжиг.

### Аннотация

Регистрация инфракрасного излучения – основа современной элементной базы для создания высокоэффективных ИК-детекторов, преобразователей солнечной энергии, термоэлектрических преобразователей, химических сенсоров, фотоприёмных устройств, используемых в металлургии, робототехнике, медицине, экологии, в космической технике. Особое место среди материалов, чувствительных к ИК-диапазону спектра (1-8 мкм), занимают твердые растворы замещения на основе халькогенидов металлов. Особый интерес представляют соединения на основе селенидов свинца и олова. Для их получения используются традиционные высокотемпературные методы синтеза, а также активно разрабатываемый метод химического осаждения из водных растворов. Анализ выполненных работ по гидрохимическому синтезу пленок  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  показывает, что этот метод сопряжен с трудностями, обусловленными высокой устойчивостью гидроксокомплексов олова в водных растворах. В этой связи для определения концентрационной области совместного осаждения PbSe и SnSe применён анализ ионных равновесий в двух наиболее перспективных, на наш взгляд, системах « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - SnCl_2 - NH_4OH - NH_4I - Na_2SeSO_3$ » и « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - SnCl_2 - C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 - NH_4OH - NH_4I - Na_2SeSO_3$ », с определением потенциальной концентрационной области образования как тройных соединений PbSe(Sn,I), так и примесных фаз в виде гидроксидов свинца и олова. На основе проведённых расчётов был определён оптимальный состав реакционной ванны. Экспериментально установлено, что система « $Pb(CH_3COO)_2 - Na_3C_6H_5O_7 - SnCl_2 - NH_4OH - NH_4I - Na_2SeSO_3$ » является наиболее перспективной для получения легированных йодом тройных соединений PbSe(Sn). В результате химического соосаждения из цитратно-аммиачной смеси на ситалловых подложках при температуре 313 К в течение 60 минут были получены плёнки PbSe(Sn,I) толщиной до ~300-350 нм. Для обеспечения функциональных свойств синтезированным пленкам проведен их отжиг в кислород-содержащей атмосфере. Исследованиями синтезированных пленок показана эволюция их морфологии, гранулометрического и элементного состава в результате отжига.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Будкина В.А., Бельцева А.В., Маскаева Л.Н. Термодинамическое обоснование возможности получения пленок твердых растворов в системе PbSe–SnSe химическим соосаждением. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.85. №1. С.37-50. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-37

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Будкина В.А., Бельцева А.В., Маскаева Л.Н. Термодинамическое обоснование возможности получения пленок твердых растворов в системе PbSe–SnSe химическим соосаждением. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.12. №1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-37/ROI-jbc-RB/26-12-1-1

### The output for citing the English online version of the article:

Victoria A. Budkina, Anastasia V. Beltseva, Larisa N. Maskaeva. Thermodynamic justification of the possibility of obtaining solid solution films in the PbSe–SnSe system by chemical co-precipitation. *Butlerov Communications B*. 2026. Vol.12. No.1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-37/ROI-jbc-B/26-12-1-1

## Литература

- [1] Шелимова Л.Е., Грыщив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb. *Москва: Наука*. **1991**. 368с. [L.E. Shelimova, V.I. Grytsiv. State diagrams in semiconductor materials science. Systems based on Si, Ge, Sn, Pb chalcogenides. *Moscow: Nauka*. **1991**. 368p. (Russian)]
- [2] С.Е. Ekuma, D.J. Singh, J. Moreno, M. Jarrell. Optical properties of PbTe and PbSe. *Phys. Rev. B*. **2012**. Vol.85. Iss.8. P.085205-1-085205-7. DOI:10.1103/PhysRevB.85.085205
- [3] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. *Москва: Наука*. **1968**. 384с. [Yu.I. Ravich, B.A. Efimova. Methods of studying semiconductors as applied to lead chalcogenides PbTe, PbSe and PbS. *Moscow: Nauka*. **1968**. 384p. (Russian)]
- [4] В. An, C. Chen, H. Zhou, Z. Wu, H. Tai, Y. Wei, Y. Xu, W. Zexu, L. Liu, J. Jiang, J. Gou, J. Wang, Y. Jiang. Co-sputtered Sn: PbSe films with in situ oxidation for broad-spectrum photodetection and ultrafast-response applications. *Adv. Optical Mater.* **2025**. Vol.13. Iss.35. P.e02583. DOI:10.1002/adom.202502583
- [5] Мухамедзянов Х.Н., Миронов М.П., Ягодин С.И., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца. *Журнал Цветные металлы*. **2009**. № 12. С.57-60. [Kh.N. Mukhamedzyanov, M.P. Mironov, S.I. Yagodin, L.N. Maskaeva, V.F. Markov. Preparation of nanostructured highly functional lead selenide films. *J. Non-ferrous Metals*. **2009**. Iss.12. P.57-60. (Russian)]
- [6] Маскаева Л.Н., Юрк В.М., Марков В.Ф., Кузнецов М.В., Воронин В.И., Липина О.А. Структура и фотоэлектрические свойства пленок PbSe, осажденных в присутствии аскорбиновой кислоты. *ФТП*. **2020**. Т.54. №.10. С.1004-1010. DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49935.9411 [L.N. Maskaeva, V.M. Yurk, V.F. Markov, M.V. Kuznetsov, V.I. Voronin, O.A. Lipina. Structure and photoelectric properties of pbse films deposited in the presence of ascorbic acid. *Semiconductors*. **2020**. Vol.54. P.1191-1197. DOI:10.1134/S106378262010022X(Russian)]
- [7] D. Parke, D. Singh. High-temperature thermoelectric performance of heavily doped PbSe. *Phys. Rev. B*. **2010**. Vol.82. Iss.3. P.035204. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035204
- [8] C. Gayner, R. Sharma, M. K. Das, K. Kar. Effects of Ni doping induced band modification and Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> nano-inclusion on thermoelectric properties of PbSe. *J. Alloys Compd.* **2017**. Vol.699. P.679-689. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.01.009
- [9] S. Liu, B. Qin, L.-D. Zhao. PbSe Thermoelectrics: Efficient Candidates for Power Generation and Cooling. *Adv. En. Mater.* **2025**. Vol.15. Iss.8. P.2404251. DOI:10.1002/aenm.202404251
- [10] Иванов В.А., Аминов Т.Г., Новоторцев В.М., Калинин В.Т. Спинтроника и спинтронные материалы. *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.* **2004**. №1. С.2255-2303. [V.A. Ivanov, T.G. Aminov, V.M. Novotortsev, V.T. Kalinnikov. Spintronics and spintronic materials. *Bulletine Academician Sci. Ser. Chem.* **2004**. Iss.11. P.2255-2303. (Russian)]
- [11] S. Jin, H. Wu, T. Xu. Large Rashba splitting in highly asymmetric CdTe/PbTe/PbSrTe quantum well structures. *J. Appl. Phys. Lett.* **2009**. Vol.95. P.132105. DOI:10.1063/1.3236531
- [12] В. Akimov, A. Dmitriev, D. Khohlov, L. Ryabova. Carrier Transport and Non-Equilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Material. *Phys. Stat. Sol. A*. **1993**. Vol.137. Iss.9. P.10-55.
- [13] M. Si, A.K. Saha, S. Gao, G. Qiu, J. Qin, Y. Duan, J. Jian, C. Niu, H. Wang, W. Wu, S.K. Gupta, P.D. Ye. A ferroelectric semiconductor field-effect transistor. *Nat. Electron.* **2019**. Vol.2. P.580-586. DOI:10.1038/s41928-019-0338-7
- [14] A. Okazaki, I. Ueda. The crystal structure of stannous selenide SnSe. *J.Phys.Soc.of Japan*. **1956**. Iss.11. P.470.
- [15] H. Wiedemeier, H.G. von Schnering. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS, and SnSe. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. **1978**. Vol.148. P.295-30.
- [16] Палатник Л.С. Рентгенографическое исследование сплавов Sn-Se, Zn-Se, Cd-Se и Ag-Se. *ДАН СССР*. **1954**. Т.96. №5. С.975-978. [L.S. Palatnik. X-ray diffraction study of Sn-Se, Zn-Se, Cd-Se and Ag-Se alloys. *DAN SSSR*. **1954**. Vol.96. Iss.5. P.975-978. (Russian)]
- [17] R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures. *New York: Interscience Publishers*. **1963**. Vol.1. P.85-237.
- [18] Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>. *Москва: Наука*. **1975**. 195с. [Semiconductor Materials Based on IV-VI Compounds. N.Kh. Abrikosov, L.E. Shelimova. *Moscow: Nauka*. **1975**. 195p. (Russian)]
- [19] Q.L. Hua, Z. Min, Z. Jie, H. Ye-Mao, L. Lai-Feng. The thermoelectric performance of anisotropic SnSe doped with Na. *RSC Adv.* **2016**. Vol.6. Iss.11. P. 9112-9116. DOI:10.1039/C5RA19469E
- [20] В. Pejova, I. Grozdanov. Chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin(II) selenide in thin film form. *Thin Solid Films*. **2007**. Vol.515. P.5203-5211.
- [21] P. Pramanik, S. Bhattacharya. A chemical method for the deposition of tin(II) selenide thin films. *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**. Vol.7. P.1305-1306.
- [22] М. Achimovicova, A. Recnik, M. Fabian, P. Balaz. Characterization of tin selenides synthesized by high-energy milling. *Acta Montan Slovaca*. **2011**. Vol.16. P.123-127.

- [23] Федорова Е.А. Гидрохимический синтез пленок со структурой халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$  и кестерита  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Дис... канд. хим. наук. Екатеринбург. **2016**. 172с. [E.A. Fedorova. Hydrochemical synthesis of films with the structure of chalcopyrite  $\text{CuGaSe}_2$  and kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *PhD Thesis in Chemistry Sciences. Ekaterinburg*. **2016**. 172p.]
- [24] A.A. Yadav, S.C. Pawar, D.H. Patil, M.D. Ghogare. Properties of (200) oriented, highly conductive  $\text{SnO}_2$  thin films by chemical spray pyrolysis from non-aqueous medium: effect of antimony doping. *J. Alloys Compd.* **2015**. Vol.652. P.145-152. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.08.197
- [25] N.R. Mathews. Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*. **2012**. Vol.86. Iss.4. P.1010-1016. DOI:10.1016/j.solener.2011.06.012
- [26] V.R. Minnam, S. Reddy Gedi, B. Pejjai, C. Park. Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review. *J. Mater. Scien. Mater. Electr.* **2016**. Vol.27. Iss.6. P.5491-5508. DOI: 10.1007/s10854-016-4563-9
- [27] L.C. Zhang Tinselenidene: a two-dimensional auxetic material with ultralow lattice thermal conductivity and ultrahigh hole mobility. *Sci. Rep.* **2016**. Vol.6. P.19830. DOI:10.1038/srep19830.
- [28] Бойко В.С., Гарбер В.И., Косевич А.М. Обратимая пластичность кристаллов. Москва: Наука. **1991**. 279с. [Reversible Plasticity of Crystals. V.S. Boyko, V.I. Garber, A.M. Kosevich. *Moscow: Nauka*. **1991**. 279p. (Russian)]
- [29] M. Wu, X.C. Zeng. Intrinsic ferroelasticity and/or multiferroicity in two-dimensional phosphorene and phosphorene analogues. *Nano Lett.* **2016**. Vol.16. P.3236-41. DOI:10.1021/acs.nanolett.6b00726
- [30] Чернозатонский Л.А., Артюх А.А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение. *УФН*. **2018**. Т.188. №.1. С.3-30. DOI: 10.3367/UFN.2017.02.038065 [L.A. Chernozatonskii, A.A. Artyukh. Quasi-two-dimensional transition metal dichalcogenides: structure, synthesis, properties and applications. *Phys. Usp.* **2018**. Vol.61. P.2-28. (Russian)]
- [31] M. Kumar, S. Rani, P. Vashishtha, G. Gupta, X. Wang, V.N.J. Singh. Exploring the optoelectronic properties of SnSe: A new insight. *Mater. Chem. C*. **2022**. Vol.10. P.16714-16722. DOI: 10.1039/D2TC03799H
- [32] W. Feng, Z. Li, Y. Chen, Chen J., H. Lang, J. Wan, Y. Gao, H. Dong. Enhanced photoelectric properties of PbSnSe thin films via quick oxygen ion-implantation sensitization. *J. Mater. Sci.* **2022**. Vol.57. P.1881-1889. DOI:10.1007/s10853-021-06722-3
- [33] C.-F. Wu, T.-R. Wei, J.-F. Li. Electrical and thermal transport properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  solid solution thermoelectric materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**. Vol.17. P.13006-13012. DOI:10.1039/C4CP06021K
- [34] Y. Nishimura, X. He, T. Katase, T. Tadano, K. Ide, S. Kitani, K. Hanzawa, S. Ueda, H. Hiramatsu, H. Kawaji. Electronic and lattice thermal conductivity switching by 3D-2D crystal structure transition in nonequilibrium  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}$ . *Adv. Electron. Mater.* **2022**. Vol.8. P.2200024. DOI:10.1002/aelm.202200024
- [35] Мараева Е.В. Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца. Дисс... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург. **2014**. 156с. [E.V. Maraeva. Production and study of nanostructured polycrystalline layers and systems with quantum dots based on lead chalcogenides. *PhD Thesis in Phys. and Mathematics. St. Petersburg*. **2014**. 156p.]
- [36] A.J. Strauss. Inversion of conduction and valence bands in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  alloys. *Phys. Rev.* **1967**. Vol.157. P.608-611. DOI:10.1103/PhysRev.157.608
- [37] P.D. Reddy, L.J. Nordin, L.B. Hughes, A.-K. Preidl, K. Mukherjee. Expanded stability of layered SnSe-PbSe alloys and evidence of displacive phase transformation from rocksalt in heteroepitaxial thin films. *ACS Nano*. **2024**. Vol.18. P.13437-13449. DOI:10.1021/acsnano.4c04128
- [38] B.B. Haidet, E. Hughes, K. Mukherjee. Epitaxial integration and defect structure of layered SnSe films on PbSe/III-V substrates. *Crystal Growth & Design*. **2022**. Vol.22. Iss.6. P.3824-3833. DOI:10.1021/acs.cgd.2c00188
- [39] H.A. Saleh, H. Shaban, S.A. Gad. Morphology, electrical and linear and nonlinear optical properties of  $\text{Pb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{Se}$  thin film. *Results in Optics*. **2023**. Vol.11. P.100369. DOI:10.1016/j.rio.2023.100369
- [40] E.O. Hawarat, M.M. Imran, O.A. Lafi, H.K. Juwhari, B.I. Lahlouh, N. Chandel, N. Mehta. Effect of Sn content on some optical properties of  $\text{Se}_{90}\text{Pb}_{10-x}$  thin films. *Optical Materials*. **2020**. Vol.100. P.109672. DOI:10.1016/j.optmat.2020.109672
- [41] Мухамедзянов Х.Н., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Сравнительные фотоэлектрические характеристики наноструктурированных пленок  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , полученных совместным и послойным осаждением PbSe и SnSe. *ФТП*. **2014**. Т.48. №2. С.278-282. [H.N. Mukhamedzyanov, V.F. Markov, L.N. Maskaeva. Comparative photoelectric characteristics of nanostructured  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  films obtained by co- and layer-by-layer deposition of PbSe and SnSe. *FTP*. **2014**. Vol.48. Iss.2. P.278-282. (Russian)]
- [42] E. Diaz-Torres, A. Guillen-Cervantes, M. Ortega-Lopez. Chemical synthesis of nanostructured topological  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  ( $x=0-1$ ) Alloy films-a study of their structural, optical, and thermopower properties. *Micro. - MDPI*. **2025**. Vol.5. No.1. P.13. DOI:10.3390/micro5010013
- [43] Z. Li, Y. Chen, H. Lang, J. Wan, Y. Gao, H. Dong, W. Feng.  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Se}$  thin films: synthesis, sensitization, and properties evolution. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **2022**. Vol.202233. Iss.8. P.5564-5574. DOI:10.1007/s10854-022-07744-6
- [44] Третьякова Н.А., Марков В.Ф., Миронов М.П., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н. Гидрохимический синтез и свойства пленок твердых растворов  $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ . *Журнал Химия и хим. технология*. **2008**. Т.51. №7. С.37-40. [N.A. Tretyakova, V.F. Markov, M.P. Mironov, V.F. Dyakov, L.N. Maskaeva. Hydrochemical synthesis and

- properties of films of  $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$  solid solutions. *J. Chemistry and Chemical Technology*. **2008**. Vol.51. Iss.7. P.37-40. (Russian)]
- [45] Смирнова З.И., Марков В.Ф., Воронин В.И., Маскаева Л.Н. Синтез тонких пленок твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  ионообменным замещением. *Бутлеровские сообщения*. **2010**. Т.21. №7. С.29-33. [Z.I. Smirnova, V.F. Markov, V.I. Voronin, L.N. Maskaeva. Synthesis of thin films of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  solid solutions by ion-exchange substitution. *Butlerov Communications*. **2010**. Vol.21. Iss.7. P.29-33. (Russian)]
- [46] E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, Y. Matsumoto, J. Santoyo-Salazar. Simple synthesis of PbSe nanocrystals and their self-assembly into 2D 'flakes' and 1D 'ribbons' structures. *Mater. Research Bulletin*. **2016**. Vol.80. P.96-101. DOI:10.1016/j.materresbull.2016.03.035
- [47] L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, A.V. Moholkar, J.Y. Lee, P.S. Patil, J.H. Yun, J.H. Kim. Preparation and characterization of chemical bath deposited nanocrystalline ZnSe thin films using  $\text{Na}_3$ -citrate and hydrazine. *Mater. Letters*. **2013**. Vol.106. P.186-189. DOI:10.1016/j.matlet.2013.04.063
- [48] G. Almeida, S. Dogan, G. Bertoni, C. Giannini, R. Gaspari, S. Perissinotto, R. Krahne, S. Ghosh, L. Manna. Colloidal monolayer  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  nanosheets with high photoresponsivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**. Vol.139. P.3005-3011. DOI:10.1021/jacs.6b11255
- [49] K.W. Li, X.T. Meng, X. Liang, H. Wang, H. Yan. Electrodeposition and characterization of PbSe films on indium tin oxide glass substrates. *J. Solid State Electrochemistry*. **2006**. Vol.10. P.48-53. DOI: 10.1007/s10008-005-0660-z
- [50] A.D.A. Buba, J.S.A. Adelabu. Deposition and characterisation of lead selenide (PbSe) thin films. *Asian J. Sci. Technol.* **2013**. Vol.4. Iss.3. P.033-036.
- [51] A. Saka, J.L. Tesfaye, N. Nagaprasad, R. Shanmugam, L.P. Dwarampudi, T. Deepak, H. Zhang, R. Krishnaraj, B. Stalin. Examining impacts of acidic bath temperature on nano-synthesized lead selenide thin films for the application of solar cells. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2022**. Vol.2. P.1-5. DOI:10.1155/2022/1003803
- [52] Китаев Г.А., Терехова Т.С. Анализ условий осаждения селенида кадмия из водных растворов селеносульфатом натрия. *Журнал неорганической химии*. **1970**. Т.15. С.48. [G.A. Kitaev, T.S. Terekhova. Analysis of the conditions for the precipitation of cadmium selenide from aqueous solutions with sodium selenosulfate. *J. Inorganic Chemistry*. **1970**. Vol.15. P.48 (Russian)].
- [53] J.N. Butler. Ionic equilibrium. *London: Addison-Wesley Publishing Company*. **1964**. 576p.
- [54] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. **1989**. 448с. [Handbook of Analytical Chemistry. Textbook. Edited by Yu.Yu. Lurie. *Moscow: Chemistry*. **1989**. 448p. (Russian)].
- [55] Маскаева Л.Н., Федорова Е.А., Юсупов Р.А., Марков В.Ф. Расчет констант равновесий в системе  $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O-NaOH}$  по данным потенциометрического титрования. *Журнал физической химии*. **2018**. Т.92. №5. С.831-837. DOI:10.7868/S0044453718050254 [L.N. Maskaeva, E.A. Fedorova, R.A. Yusupov, V.F. Markov. Calculating equilibrium constants in the  $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O-NaOH}$  system according to potentiometric titration data. *Russ. J. Phys. Chem.* **2018**. Vol.92. Iss.5. P.1025. DOI: 10.1134/S0036024418050230 (Russian)]
- [56] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. **2006**. 210с. [Handbook of hydrochemical deposition of metal sulfide films: modeling and experiment. Edited by V.F. Markov, L.N. Maskaeva, P.N. Ivanov. *Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*. **2006**. 210p. (Russian)].
- [57] V.F. Markov, N.A. Tretyakova, L.N. Maskaeva, V.M. Bakanov, H.N. Mukhamedzyanov. Hydrochemical synthesis, structure, semiconductor properties of films of substitutional  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  solid solutions. *Thin Solid Films*. **2012**. Vol.520. P.5227-5231. DOI:10.1016/j.tsf.2012.03.100
- [58] Третьякова Н.А. Гидрохимический синтез, состав, структура, морфология и свойства пленок PbSe, SnSe,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Дисс. ... канд. хим. наук. Екатеринбург. **2006**. 164с. [N.A. Tretyakova. Hydrochemical synthesis, composition, structure, morphology and properties of PbSe, SnSe,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  films. *PhD Thesis in Chemical Sciences. Ekaterinburg*. **2006**. 164p.]
- [59] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Лошкарёва Л.Д., Уймин С.Н., Китаев Г.А. Получение твердых растворов замещения в системе свинец-олово-селен соосаждением из водных растворов. *Неорганические материалы*. **1997**. Т.33. №6. С.665-668. [V.F. Markov, L.N. Maskaeva, L.D. Loshkareva, S.N. Uimin, G.A. Kitaev. Obtaining solid substitution solutions in the lead-tin-selenium system by coprecipitation from aqueous solutions. *Inorganic Materials*. **1997**. Vol.33. Iss.6. P.665-668. (Russian)].
- [60] Миронов М.П., Кирсанов А.Ю., Дьяков В.Ф., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф. Исследование структуры, морфологии, элементного и фазового состава химически осажденных пленок PbSe, SnSe и сэндвич-структур на их основе. *Бутлеровские сообщения*. **2010**. Т.19. №3. С.45-53. [M.P. Mironov, A.Yu. Kirsanov, V.F. Dyakov, L.N. Maskaeva, V.F. Markov. Study of the structure, morphology, elemental and phase composition of chemically deposited PbSe, SnSe films and sandwich structures based on them. *Butlerov Communications*. **2010**. Vol.19. Iss.3. P.45-53. (Russian)]
- [61] Смирнова З.И. Физико-химические закономерности получения плёнок твёрдых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  методом ионообменного синтеза. Дисс. ... канд. хим. наук. Екатеринбург. **2013**. 157с. [Z.I. Smirnova. Physicochemical regularities of obtaining films of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  solid solutions by the method of ion-exchange synthesis. *PhD Thesis in Chemical Sciences. Ekaterinburg*. **2013**. 157p.]

- [62] Victoria A. Budkina, Anastasia V. Beltseva, Larisa N. Maskaeva. Thermodynamic justification of the possibility of obtaining solid solution films in the PbSe–SnSe system by chemical co-precipitation. *Butlerov Communications B.* **2026**. Vol.12. No.1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-37/ROI-jbc-B/26-12-1-1
- [63] Будкина В.А., Бельцева А.В., Маскаева Л.Н. Термодинамическое обоснование возможности получения пленок твердых растворов в системе PbSe–SnSe химическим соосаждением. *Бутлеровские сообщения В.* **2026**. Т.12. №1. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-37/ROI-jbc-RB/26-12-1-1

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

***Butlerov Communications B***  
*Advances in Chemistry & Thermophysics*

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-B/26-12-1-1

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-37/ROI-jbc-B/26-12-1-1

**Thermodynamic justification of the possibility of obtaining solid solution films in the PbSe–SnSe system by chemical co-precipitation**

**Victoria A. Budkina,<sup>1</sup> Anastasia V. Beltseva,<sup>1</sup> Larisa N. Maskaeva<sup>1,2\*+</sup>**

<sup>1</sup> *Physical and Colloid Chemistry Department. Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin. Mira St., 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia.*

*Phone: +7 (343) 375-93-18. E-mail: larisamaskaeva@yandex.ru*

<sup>2</sup> *Chemistry and Combustion Process Department. Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry of Russia. Mira St., 22. Yekaterinburg, 620022. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 360-81-68.*

\*Supervising author; +Corresponding author

**Keywords:** ionic equilibria, boundary conditions of formation, chemical co-deposition of thin films, lead selenide, tin selenide, annealing.

**Abstract**

Infrared radiation detection is the foundation of modern electronic components for the creation of highly efficient IR detectors, solar energy converters, thermoelectric converters, chemical sensors, and photodetectors used in metallurgy, robotics, medicine, ecology, and space technology. Substitutional solid solutions based on metal chalcogenides occupy a special place among materials sensitive to the IR spectral range (1-8 μm). Compounds based on lead and tin selenides are of particular interest. Their preparation utilizes traditional high-temperature synthesis methods, as well as the actively developing method of chemical vapor deposition from aqueous solutions. Analysis of previous work on the hydrochemical synthesis of Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se films shows that this method is fraught with difficulties due to the high stability of tin hydroxo complexes in aqueous solutions. In this regard, to determine the concentration region of PbSe and SnSe co-precipitation, we used an analysis of ionic equilibria in two systems, which we believe to be the most promising: «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – SnCl<sub>2</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>», «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – SnCl<sub>2</sub> – C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>», with the determination of the potential concentration region for the formation of both PbSe(Sn,I) ternary compounds and impurity phases in the form of lead and tin hydroxides. Based on the calculations, we determined the optimal composition of the reaction bath. It has been experimentally established that the «Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – SnCl<sub>2</sub> – NH<sub>4</sub>OH – NH<sub>4</sub>I – Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>» system is the most promising for the preparation of ternary PbSe(Sn,I) compounds. PbSe(Sn,I) films up to ~300-350 nm thick were obtained by chemical coprecipitation from a citrate-ammonia mixture on sitall substrates at 313K for 60 minutes. To ensure the functional properties of the synthesized films, they were annealed in an oxygen-containing atmosphere. Studies of the synthesized films demonstrated the evolution of their morphology and composition. Studies of the synthesized films showed the evolution of their morphology, granulometric and elemental composition as a result of annealing.