

На правах рукописи



003067946

ТРЕТЬЯКОВА Наталья Александровна

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРУКТУРА,
МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК**

PbSe, SnSe, Pb_{1-x}Sn_xSe

02 00 04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург 2006

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии ГОУ ВПО
«Уральский государственный технический университет – УПИ»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты

доктор химических наук, старший
научный сотрудник
Красильников Владимир Николаевич

кандидат физико-математических наук
Воронин Владимир Иванович

Ведущая организация Уральский государственный университет им. А.М. Горького

Защита состоится 17.01 2007 г в 13:00 ч на заседании диссертационного
совета Д 004 002 01 в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского
отделения Российской академии наук по адресу 620219, г Екатеринбург, ГСП-146,
ул С Ковалевской, 22, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского
отделения Российской академии наук

Автореферат разослан

«13» декабря 2006 г

Ученый секретарь диссертационного совета

Анфиногенов А И

Анфиногенов А И

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования На инфракрасный диапазон спектра электромагнитных излучений приходится основная доля теплового излучения окружающих нас тел, характеризующая их температуру и состав. Вследствие этого материалы, чувствительные к ИК-излучению, позволяют осуществлять дистанционное измерение температуры для нужд промышленности, медицины, безопасности жизнедеятельности, а также решать задачи пассивного обнаружения и химической идентификации различных объектов. Особенно высокой информативностью для решения многих практических задач обладают средний и дальний диапазоны ИК-излучения (3 0–12 0 мкм), в которых в настоящее время используются технологически сложные и дорогие материалы (InSb, CdHgTe и PbSnTe). Создание новых полупроводниковых структур с запрещенной щелью, близкой к нулю, позволяет значительно расширить круг функциональных материалов для среднего и дальнего ИК-диапазонов спектра. Среди фоточувствительных материалов особое место занимают тонкие пленки PbSe, которые находят широкое применение в оптоэлектронике. Значительную роль в расширении номенклатуры ИК-чувствительных материалов на их основе могут сыграть тройные полупроводниковые соединения, вследствие возможности регулирования их фотоэлектрических свойств путем изменения состава. В частности, перспективны твердые растворы замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$, в которых происходит уменьшение ширины запрещенной зоны при увеличении содержания олова в их составе за счет присущей им способности к инверсии зон.

Традиционно для получения пленок PbSe, SnSe, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ используются различные высокотемпературные методы синтеза, требующие сложного оборудования и значительных материальных затрат. Вследствие этого актуальной является разработка условий получения данных материалов методом гидрохимического осаждения, исключая использование дорогостоящего оборудования, высоких температур, глубокого вакуума и, в то же время, позволяющего получать относительно недорогие слои высокого качества с широким диапазоном физических свойств. Использование гидрохимического метода синтеза

для получения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ позволяет резко расширить применение ИК-техники в различных сферах человеческой деятельности

Цель работы Разработать метод гидрохимического осаждения из цитратно-аммиачной реакционной смеси селеномочевинной пленок $PbSe$, $SnSe$ и твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, исследовать их состав, структуру и электрофизические свойства, определить условия термосенсибилизации слоев $Pb_{1-x}Sn_xSe$ к ИК-излучению

Научная новизна.

1 Впервые проведены комплексные кинетические исследования процессов гидрохимического осаждения селенидов свинца (II) и олова (II) из цитратно-аммиачных растворов с использованием селеномочевины. Определены энергии активации процесса, частные порядки реакций по компонентам системы, составлены формально-кинетические уравнения скоростей образования $PbSe$ и $SnSe$

2 Химическим осаждением из водных сред селеномочевинной впервые получены пленки $SnSe$ и твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x \leq 0,93$)

3 Установлены кристаллическая структура, морфология, фазовый и элементный состав синтезированных пленок $PbSe$, $SnSe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, изучены их полупроводниковые и электрофизические свойства

4 Термообработкой гидрохимически осажденных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ получены слои фоточувствительные в более длинноволновой области спектра по сравнению с индивидуальным $PbSe$

Практическая ценность.

1 Определены условия гидрохимического осаждения селеномочевинной пленок индивидуальных селенидов свинца (II) и олова (II), а также их твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x \leq 0,93$)

2 Получены формально-кинетические уравнения скоростей образования селенидов свинца (II) и олова (II), а также выражение, связывающее состав твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с условиями процесса, что обеспечивает возможность их целенаправленного синтеза

3 Определены условия термосенсибилизации гидрохимически осажденных пленок $PbSe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ к ИК-излучению

4 Разработан гидрохимический способ осаждения пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x \leq 0,093$), фоточувствительных в спектральном диапазоне 1 0–8 1 мкм

Положения диссертации, выносимые на защиту.

1 Кинетические закономерности процессов осаждения селенидов свинца (II) и олова (II) из цитратно-аммиачных растворов с использованием селеномочевины

2 Результаты гидрохимического синтеза пленок PbSe, SnSe, а также твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$

3 Структура, морфология, фазовый и элементный состав, электрические и полупроводниковые свойства синтезированных пленок PbSe, SnSe, $Pb_{1-x}Sn_xSe$

4 Условия термосенсибилизации пленок PbSe, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ к ИК-излучению

5 Результаты исследования фотоэлектрических и спектральных характеристик гидрохимически осажденных пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x \leq 0,093$)

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы–2004» (Екатеринбург, 2004), IV семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2004), XIV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2004), II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2004), Всероссийской научно-практической конференции «Энерго- и ресурсосбережение Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии» (Екатеринбург, 2004), XV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2005), 2-й Международной конференции «Физика электронных материалов» (Калуга, 2005), I Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Санкт-Петербург, 2005), VI Международной научно-практической конференции «Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики» (Новочеркасск, 2005), V Всероссийской конференции молодых

ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2005), V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (Москва, 2005), научно-практической конференции «Перспективные химические материалы и технологии для различных отраслей народного хозяйства» (Екатеринбург, 2005)

Публикации. По результатам исследования опубликовано 10 статей в отечественных журналах и сборниках трудов, 17 тезисов докладов в материалах российской, национальной и международных конференций

Структура и объем работы Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка. Материал изложен на 165 страницах машинописного текста. Работа содержит 54 рисунка, 14 таблиц. Библиографический список включает 233 источника.

Научным консультантом по исследованию состава и структуры полученных пленок является доктор химических наук Маскаева Л Н

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертационной работы, ее практическое и научное значение, сформулированы основные цели.

В **первой главе** проведен анализ литературных сведений, касающихся применения пленок PbSe, SnSe и $Pb_{1-x}Sn_xSe$, методов их осаждения и свойств, который показал, что химический синтез слоев селенида олова и твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ с использованием в качестве халькогенизатора селеномочевины не был осуществлен ранее.

Во **второй главе** описаны характеристики исходных материалов, методика осаждения и термообработки пленок, а также экспериментальные методы их исследований.

Для синтеза пленок селенидов свинца и олова, а также твердого раствора замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ использовались следующие реактивы: ацетат свинца (осч),

дихлорид олова (чда), цитрат натрия (осч), гидроксид аммония (чда), селеномочевина (осч), сульфит натрия (ч), йодид аммония (чда)

В качестве подложек использовались ситалловые пластины марки СТ-50-1-2 размером 30×24 мм

Осаждение пленок проводилось в реакторах из молибденового стекла. Предварительно обработанная ситалловая подложка, закрепленная в специальном фторопластовом держателе под углом 15° рабочей поверхностью вниз, погружалась в приготовленную реакционную смесь. Реактор закрывался фторопластовой крышкой и помещался в нагретый до необходимой температуры термостат марки «Ultra-Thermostat U-10», задаваемая температура в котором поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ К.

Перед началом синтеза осуществлялась тщательная подготовка ситалловых подложек. Обработка подложек заключалась в механической очистке пастой из гидрокарбоната натрия с последующим погружением на 10 мин в травитель Дэша, состоящий из смеси фтористоводородной, уксусной и азотной кислот в соотношении 1:8:3. После этого подложки промывались большим количеством дистиллированной воды. После окончания синтеза подложки, покрытые пленкой, вынимались из реакционной смеси, тщательно промывались дистиллированной водой, высушивались на воздухе при комнатной температуре и помещались в эксикатор.

Для определения остаточных концентраций свинца и олова (II) в растворе при проведении *кинетических исследований* использовался метод обратного трилонометрического титрования.

Термическая обработка синтезированных пленок проводилась на воздухе в печи типа СНОЛ 1 6 2 5 1 (СНОЛ 1 6 2 0 0 8). Отжиг пленок осуществлялся при температурах 403–723 К. Точность поддержания температуры в зоне термообработки ± 2 К.

Термообработка полученных слоев осуществлялась в открытом и квазизамкнутом объемах. При этом отжиг в квазизамкнутом объеме проходил при различных соотношениях квазизамкнутого рабочего объема (V_p) и площади пленки ($S_{пл}$). Значение $V_p/S_{пл}$ составляло 40 и 95.

Измерение толщины полученных слоев PbSe, SnSe, $Pb_{1-x}Sn_xSe$ проводилось оптическим методом путем снятия спектров отражения на инфракрасном спектрофотометре Specord 75 IR в интервале волновых чисел 400–4000 cm^{-1}

Определение фазового состава и структуры пленок осуществлялось методом рентгеновской дифракции в CuK_{α} -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Съемка велась в интервале углов 2θ от 20 до 75° в режиме пошагового сканирования с шагом 0,02° и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Доля селенида олова в структуре твердого раствора рассчитывалась при использовании правила Вегарда.

Энергодисперсионный элементный микроанализ проводился на микроанализаторе Superzond JSXA-733с (Япония), оснащенный энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s (Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда $5 \cdot 10^{-9}$ А с использованием стандартных эталонов фирмы Linc (Англия). Анализируемая площадь образца при каждом замере составляла 200×150 мкм.

Электронно-микроскопические исследования пленок выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV при ускоряющем напряжении 20 кВ. Съемка производилась в низковакуумном режиме, который позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящего слоя.

Для *установления температурной зависимости проводимости* полученных пленок были выполнены измерения их электропроводности. Данные измерения проводились в вакуумном криостате с остаточным давлением 10^{-1} Па в интервале температур 220–295 К в токовом режиме с использованием термоэлектрического охладителя. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1$ К. На образцы пленок 2×5 мм электрохимическим методом с двух сторон наносились никелевые контакты шириной 1,5 мм, к которым с помощью низкотемпературного припоя припаивались золотые проводники.

Измерение фотоэлектрических характеристик слоев в ИК-диапазоне спектра проводилось в соответствии с ГОСТ 17782-79 на установке К 54 410. В качестве источника излучения использовалось АЧТ 573 К с облученностью в плоскости

прибора $9 \cdot 10^{-5}$ Вт/см² Частота модуляции излучения составляла 800 Гц Напряжение смещения устанавливалось в диапазоне 10–100 В

Относительные спектральные характеристики фоточувствительности измерялись на двойном монохроматоре SPM–2 на частоте модуляции излучения 400 Гц

В третьей главе осуществлен термодинамический анализ условий образования PbSe, SnSe, Pb_{1-x}Sn_xSe путем расчета ионных равновесий, устанавливающихся в системе «соль металла – лиганд – халькогенизатор»

Критерием образования селенида двухвалентного металла является равенство (либо превышение) ионного произведения равновесных концентраций свободных ионов металла и селена произведению растворимости (ПР) соответствующего селенида металла

$$[Me^{2+}]_p [Se^{2-}]_p \geq ПР_{Me,Se} \quad (1)$$

Концентрация свободных ионов металла будет равна

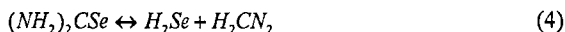
$$[Me^{2+}]_p = \alpha_{Me^{2+}} \cdot C_{\Sigma Me}, \quad (2)$$

где $[Me^{2+}]_p$ – концентрация ионов Me^{2+} , $\alpha_{Me^{2+}}$ – доля свободных ионов металла, которая рассчитывается с учетом констант нестойкости всех его комплексных форм, присутствующих в растворе, $C_{\Sigma Me}$ – суммарная концентрация металла в растворе

Так как анализ проводится в условиях равновесия, то суммарная концентрация металла может быть заменена на равновесную концентрацию его соли С учетом этого, уравнение (2) в логарифмической форме примет вид

$$p[Me^{2+}]_p = pC_p + p\alpha_{Me^{2+}} \quad (3)$$

Считалось, что гидролиз селеномочевины носит обратимый характер и его продуктами, по мнению большинства исследователей, являются селеноводород и цианамид



Тогда константу гидролитического разложения селеномочевины можно записать следующим образом

$$K_c = \frac{[H_2Se]_p [H_2CN_2]_p}{[(NH_2)_2CSe]_p} = \frac{[Se^{2-}]_p [CN_2^{2-}]_p [H^+]_p^4}{[(NH_2)_2CSe]_p K_{H_2Se} K_{H_2CN_2}}, \quad (5)$$

где $[H_2Se]_p$, $[H_2CN_2]_p$, $[(NH_2)_2CSe]_p$ – равновесные концентрации селеноводородной кислоты, цианамид и селеномочевины, соответственно, K_{H_2Se} и $K_{H_2CN_2}$ – константы полной ионизации селеноводородной кислоты и цианамид

Величина равновесной концентрации полностью ионизированной формы цианамид равна

$$[CN_2^{2-}]_p = \frac{C_u K_{H_2CN_2}}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_{H_2CN_2}} = (C_u - C_p) \frac{K_{H_2CN_2}}{\beta_u}, \quad (6)$$

где C_u – суммарная концентрация цианамид, C_u – начальная концентрация соли металла в реакционной смеси, а C_p – равновесная концентрация комплексной соли металла в системе, $K_1 = 5.25 \cdot 10^{-11}$ и $K_{H_2CN_2} = 7.95 \cdot 10^{-23}$ – соответственно константы ионизации цианамид по первой ступени и полная

Тогда, используя равенство (6), равновесная концентрация ионов Se^{2-} , выраженная из уравнения (5), будет равна

$$p[Se^{2-}]_p = pK_c + pK_{H_2Se} + p[(NH_2)_2CSe]_p - p(C_u - C_p) + p\beta_u - 4pH_p \quad (7)$$

Объединение уравнений (3) и (7) позволяет получить выражение характеризующее условия образования твердой фазы $MeSe$

$$\begin{aligned} p[Me^{2+}]_p + p[Se^{2-}]_p &= pPP_{MeSe} = \\ &= pK_c + pK_{H_2Se} + p[(NH_2)_2CSe]_p + p\beta_u - 4pH_p - p\left(\frac{C_u - C_p}{C_p}\right) + p\alpha_{Me^{2+}} \end{aligned} \quad (8)$$

Используя уравнение (8), можно определить условия, при которых возможно образование селенида двухвалентного металла в зависимости от условий процесса. На рисунке 1 изображена область совместного образования $PbSe$ и $SnSe$, из которого видно, что совместное осаждение селенидов свинца и олова при использовании в качестве халькогенизатора селеномочевины возможно в диапазоне pH 7–14. При этом при уменьшении начальных концентраций солей свинца и олова расчетная область образования $PbSe$ и $SnSe$ сдвигается в более щелочную среду.

В четвертой главе рассматриваются вопросы, касающиеся исследования кинетических закономерностей гидрохимического синтеза пленок селенидов свинца и олова, получения слоев $PbSe$, $SnSe$, $Pb_{1-x}Sn_xSe$, а также изучения их свойств.

При исследовании кинетики осаждения селенида свинца начальные условия процесса изменялись в следующих пределах $[Pb(CH_3COO)_2] - 0.01-0.10$ моль/л,

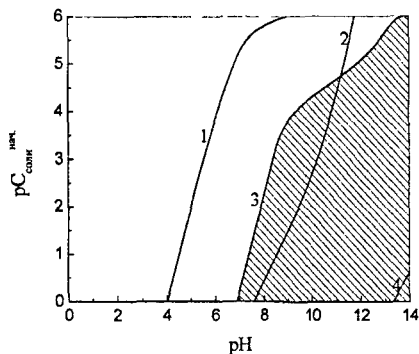


Рисунок 1 – Расчетная область совместного осаждения PbSe и SnSe (заштрихована) в цитратно-аммиачной системе при $C_{Na_3C_6H_5O_7}^{нач} = 0,35$ моль/л
 1, 2 – линии, соответствующие 1% и 99% степени превращения $Pb(CH_3COO)_2$ в PbSe, 3, 4 – линии, соответствующие 1% и 99% степени превращения $SnCl_2$ в SnSe

$[(NH_2)_2CSe] - 0,02-0,20$ моль/л, $[Na_3C_6H_5O_7] - 0,15-0,55$ моль/л, $[NH_4OH] - 0,25-1,0$ моль/л, $[Na_2SO_3] - 0,01-0,05$ моль/л, температура – 303–343 К

Построение кинетических кривых процесса осаждения селенида свинца проводилось путем определения остаточного содержания соли свинца в реакционной смеси через определенные промежутки времени вплоть до наступления равновесия в системе

После определения констант скоростей процесса образования PbSe по результатам варьирования концентраций компонентов системы были рассчитаны частные порядки реакций по всем составляющим реакционной смеси. Для этого были построены зависимости в координатах $pK_{A_i} - pC_{A_i}$ (C_{A_i} – концентрация компонента реакционной смеси), по тангенсу угла наклона которых определялся частный порядок реакции по соответствующему компоненту реакционной смеси. Энергия активации процесса определялась по температурной зависимости константы скорости реакции с использованием уравнения Аррениуса. Тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln k - 1/T$ равен величине E/R , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, соответствует значению $\ln k_0$.

Таким образом, формально-кинетическое уравнение скорости образования селенида свинца в цитратно-аммиачной системе примет вид

$$W_{PbSe} = 2,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{45100}{8314T}\right) C_{(NH_2)_2CSe}^{0,86} C_{Na_3C_6H_5O_7}^{-0,15} C_{NH_4OH}^{0,43} C_{Na_2SO_3}^{-0,3} C_{Pb^{2+}} \quad (9)$$

При проведении кинетических исследований процесса осаждения селенида олова в цитратно-аммиачной системе начальные условия проведения реакции

варьировались в следующих пределах $[\text{SnCl}_2] - 0,01-0,07$ моль/л, $[\text{NH}_4\text{OH}] - 0,30-0,85$ моль/л, $[(\text{NH}_2)_2\text{CSe}] - 0,02-0,15$ моль/л, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] - 0,15-0,50$ моль/л, $[\text{Na}_2\text{SO}_3] - 0,01-0,04$ моль/л, температура – 336–368 К

Расчеты констант скоростей реакций, частных порядков по компонентам реакционной смеси, предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса и энергии активации реакции осаждения селенида олова в цитратно-аммиачной системе проводились по методикам, описанным выше

Формально-кинетическое уравнение процесса образования селенида олова в цитратно-аммиачной системе имеет вид

$$W_{\text{SnSe}} = 1,37 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{57500}{8314T}\right) C_{(\text{NH}_2)_2\text{CSe}}^{0,43} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{0,31} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{1,68} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0,54} C_{\text{Sn}^{2+}} \quad (10)$$

Можно предположить, что состав твердого раствора замещения на основе PbSe и SnSe определяется соотношением скоростей образования индивидуальных селенидов металлов при их совместном осаждении в соответствии с выражением

$$\frac{x}{1-x} = \frac{W_1}{W_2} \quad (11)$$

где x – содержание в твердом растворе замещающего компонента SnSe, W_1 и W_2 – скорости образования твердой фазы SnSe и PbSe

Применительно к твердому раствору $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ уравнение (11) после подстановки в него выражений (9) и (10) примет вид

$$\frac{x}{1-x} = 5,98 \exp\left(-\frac{12400}{8314T}\right) C_{(\text{NH}_2)_2\text{CSe}}^{-0,43} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{0,46} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{1,25} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0,24} \frac{C_{\text{Sn}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}}} \quad (12)$$

Использование формально-кинетического уравнения (12) позволяет делать предварительные расчеты состава твердого раствора замещения $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ путем подстановки в него заданных концентраций компонентов реакционной смеси и температуры процесса

На рисунке 2 изображена типичная рентгенодифрактограмма осажденной пленки PbSe. Проведенный анализ показал, что основные рефлексы соответствуют кристаллической фазе селенида свинца, имеющей гранецентрированную кубическую структуру, характерную для этого соединения. В то же время рентгенограмма содержит рефлексы, идентификация которых позволила отнести их к кристаллической фазе сульфата свинца (PbSO_3)

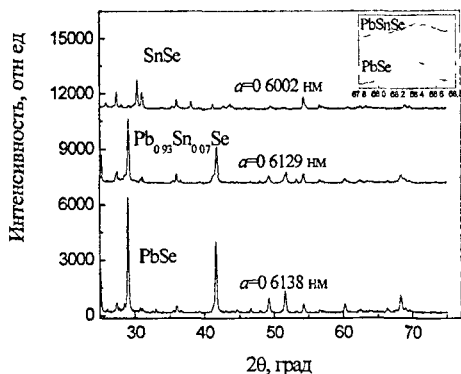


Рисунок 2 – Рентгенограммы химически осажденных пленок селенидов свинца и олова и слоя, полученного при совместном осаждении PbSe и SnSe из цитратно-аммиачной реакционной смеси

Элементный анализ синтезированных пленок селенида свинца показал, что их состав отвечает формуле $\text{PbSe}_{0.85}$, т.е. наблюдается нестехиометрия по атомам селена, что говорит о возможном присутствии в пленках рентгеноаморфных фаз слаборастворимых гидроксида и цианамиды металла

Анализ рентгенодифрактограммы пленки SnSe (рисунок 2) позволил заключить, что помимо селенида олова осажденные слои не содержат других кристаллических фаз. По данным лазерного микроанализа синтезированных пленок SnSe была выявлена нестехиометрия по селену, которая достигает 6.1 ат %

На всех рентгенодифрактограммах совместно осажденных селенидов свинца и олова была зафиксирована только одна кристаллическая фаза, идентифицированная по данным картотеки ASTM как кубическая решетка типа NaCl, соответствующая селениду свинца. Анализ рентгенодифрактограмм показал, что рефлексы материала пленок во всех случаях, когда их осаждение проводилось в присутствии соли олова, смещены относительно индивидуального селенида свинца в область дальних углов. Полученные результаты были идентифицированы как образование в процессе совместного гидрохимического осаждения селенидов свинца и олова твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$. При их формировании происходит замещение ионов свинца в решетке PbSe на меньшие по размеру ионы олова, что и приводит к сдвигу рефлексов отражения. Расчет постоянной решетки селенида свинца и использование для определения состава твердого раствора правила Vegard позволили установить в

структуре твердого раствора долю SnSe, максимальное содержание которого составило 9,32 мол %

Подтверждением образования твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ являются и КР-спектры осадков, образующихся при синтезе пленок в системе PbSe–SnSe (состав осадков в пределах ошибок измерений совпадает с составом соответствующих пленок) На КР-спектре селенида свинца присутствует интенсивный острый пик на частоте $\nu = 139 \text{ см}^{-1}$ На КР-спектрах осадков, полученных из реакционных смесей, содержащих $SnCl_2$, происходит смещение данного пика в высокочастотную область до значения 143 см^{-1} , что является следствием частичного замещения атомов свинца в решетке PbSe на более легкие атомы олова

На рисунке 3 представлены зависимости содержания селенида олова в пленке $Pb_{1-x}Sn_xSe$ от концентрации хлорида олова при начальных концентрациях ацетата свинца в реакционных смесях, равных 0,04 и 0,05 моль/л Из данного рисунка видно, что при концентрации $Pb(CH_3COO)_2$ 0,05 моль/л были получены более богатые по SnSe пленки При этом, наибольшее содержание SnSe в составе твердого раствора при $C_{Pb(CH_3COO)_2}^{нач} = 0,05$ моль/л, достигающее 9,3 мол %, наблюдается при 0,06 моль/л соли олова в реакторе

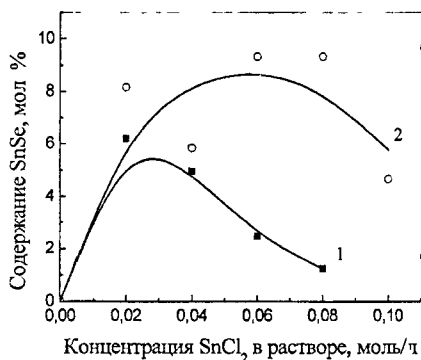


Рисунок 3 – Зависимость содержания SnSe в твердом растворе $Pb_{1-x}Sn_xSe$ от начальной концентрации $Pb(CH_3COO)_2$ в цитратно-аммиачной реакционной смеси, моль/л 0,04 (1), 0,05 (2)

Электронно-микроскопические исследования показали, что образование твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ сопровождается изменением морфологии пленок (рисунок 4) При замещении ионов свинца в решетке PbSe ионами олова происходит

уменьшение размеров кристаллитов, образующих пленку. Если слой чистого селенида свинца состоит из глобул размером 0.36–0.50 мкм, то размер частиц твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ уменьшается и составляет 0.21–0.43 мкм при $x = 0.02$ и 0.29–0.32 при $x = 0.08$. Кроме того, происходит изменение габитуса формирующих пленку кристаллитов при образовании богатых оловом твердых растворов. Форма зерен слоя $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$ практически не изменяется по сравнению с индивидуальным селенидом свинца. Однако пленка $Pb_{0.92}Sn_{0.08}Se$ состоит из кристаллитов, имеющих четкую кубическую огранку.

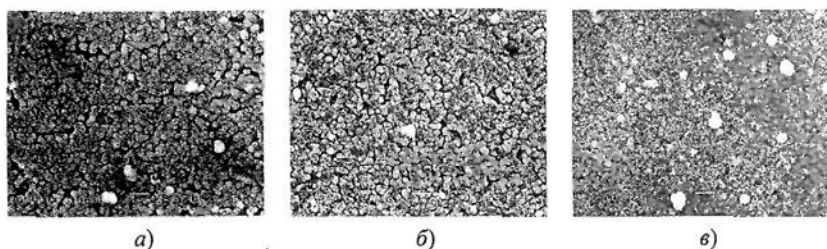


Рисунок 4 – Микроэлектронные фотографии пленок $PbSe$ (а), $Pb_{0.98}Sn_{0.02}Se$ (б), $Pb_{0.92}Sn_{0.08}Se$ (в) (увеличение 10000 раз)

Значения ширины запрещенной зоны пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$, рассчитанные по данным низкотемпературных исследований, являются косвенным подтверждением образования твердых растворов замещения в системе $PbSe-SnSe$, поскольку во всех случаях наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны слоев, осажденных из реакционных смесей содержащих соль олова, по сравнению с шириной запрещенной зоны индивидуального селенида свинца, в ее отсутствии.

В пятой главе изложены результаты термической обработки слоев $Pb_{1-x}Sn_xSe$, проводимой с целью их сенсibilизации к ИК-излучению.

Исследование зависимости фотответа слоев $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$ от температуры обработки показало, что наиболее чувствительными являются пленки, сенсibilизированные в температурном интервале 653–700 К. Достижение наибольших значений чувствительности слоев, обработанных в этом температурном

диапазоне, вероятно, объясняется образованием оптимального количества кислородсодержащих фаз PbO , $PbSeO_4$ в этих условиях

Проведенные исследования показали, что для обеспечения наиболее высокого уровня фоточувствительности пленок твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ необходим нагрев при относительно высокой температуре (653 К) и незначительной длительности (до 60 минут)

Термическая обработка в квазизамкнутом объеме, позволяющая изменять состав атмосферы, проводилась в диапазоне температур 523–653 К. Соотношение рабочего объема, в котором осуществлялся нагрев, и площади пленки составляло 40 и 95

Нагрев пленок в квазизамкнутом объеме способствует возникновению экстремальных зависимостей чувствительности от температуры обработки. Вольтовая чувствительность пленок $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$, обработанных при $V_p/S_{пл}$ равном 95 и 40 достигает максимума при 623 и 653 К соответственно, составляя во втором случае 220 мкВ, что является одним из лучших показателей для исследованных пленок

Важнейшей функциональной характеристикой совместно осажденных пленок селенидов свинца и олова, косвенно подтверждающей образование твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$, является характер их спектральной кривой фотоотклика

На рисунке 5 представлены кривые относительной спектральной чувствительности индивидуального селенида свинца и образцов пленок твердых растворов $Pb_{0.943}Sn_{0.057}Se$, $Pb_{0.938}Sn_{0.062}Se$ и $Pb_{0.932}Sn_{0.068}Se$ при температуре 300 К. Видно, что для всех образцов наблюдается смещение максимума спектральной чувствительности в длинноволновую область до 4,4, 4,7 и 4,6 мкм соответственно против 3,6 мкм для $PbSe$. Кроме того, отмечается также значительный сдвиг «красной» границы спектральной чувствительности исследованных пленок соответственно до значений 5,8, 5,9 и 6,1 мкм, в то время как аналогичное значение $\lambda_{кр}$ для $PbSe$ составляет 4,7 мкм

На рисунке 6 представлены зависимости относительной спектральной чувствительности пленки твердого раствора $Pb_{0.932}Sn_{0.068}Se$ от рабочей температуры. Снижение температуры до 200 и 80 К значительно расширяет область спектральной чувствительности фотоотклика до 7,0 и 8,2 мкм соответственно

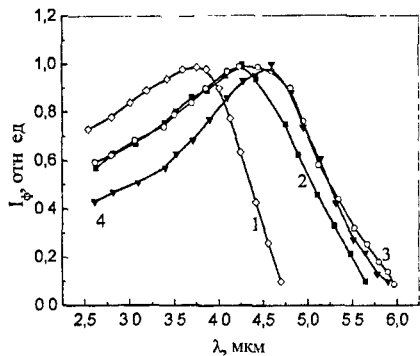


Рисунок 5 – Кривые относительной спектральной чувствительности химически осажденных пленок PbSe (1), $\text{Pb}_{0.943}\text{Sn}_{0.057}\text{Se}$ (2), $\text{Pb}_{0.932}\text{Sn}_{0.068}\text{Se}$ (3), $\text{Pb}_{0.938}\text{Sn}_{0.062}\text{Se}$ (4) при температуре 300 К

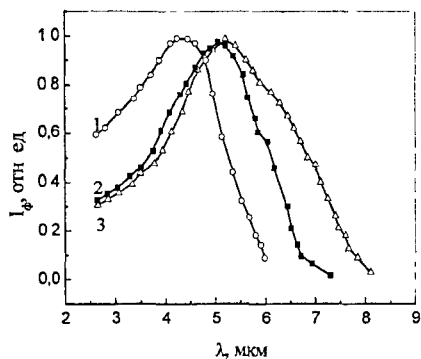


Рисунок 6 – Кривые относительной спектральной чувствительности химически осажденных пленок $\text{Pb}_{0.932}\text{Sn}_{0.068}\text{Se}$ при температуре слоя 300 (1), 200 (2), 80 (3) К

Таким образом, поставленную в работе цель по гидрохимическому осаждению фоточувствительных пленок твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ можно считать достигнутой

ВЫВОДЫ

1 Рассчитаны области образования PbSe и SnSe посредством термодинамического анализа ионных равновесий, устанавливающихся в системе «соль металла – цитрат натрия – селеномочевина» Определены условия, обеспечивающие потенциально возможный гидрохимический синтез твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ путем соосаждения PbSe и SnSe

2 Исследованы кинетические закономерности процессов осаждения селенидов свинца и олова в цитратно-аммиачной системе и составлены формально-кинетические уравнения скоростей образования PbSe и SnSe Выведено уравнение, дающее возможность проводить целенаправленный синтез пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ требуемого состава, формируя соответствующую рецептуру реакционной смеси, которое имеет вид

$$\frac{x}{1-x} = 0,21 \exp\left(-\frac{12400}{8314T}\right) C_{(NH_4)_2CO_3}^{-0,43} C_{Na_2C_2O_4}^{0,46} C_{NH_4OH}^{1,25} C_{Na_2SO_4}^{-0,24} \frac{C_{Sn^{2+}}}{C_{Pb^{2+}}}$$

3 Впервые в цитратно-аммиачной системе с применением селеномочевины осуществлен гидрохимический синтез пленок SnSe и $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ($0 < x \leq 0,93$) Исследованы их структура, фазовый, элементный состав, морфология и полупроводниковые свойства Установлена взаимосвязь свойств полученных пленок и условий осаждения

4 Разработаны условия термообработки химически осажденных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ в диапазоне 403–723 К с целью сенсibilизации к ИК-излучению Выявлено, что сенсibilизация в квазизамкнутом объеме позволяет получать более высокие значения вольтовой чувствительности по сравнению с обработкой в открытом объеме

5 Впервые для химически осажденных пленок $Pb_{1-x}Sn_xSe$ установлен сдвиг «красной» границы спектральной чувствительности в более длинноволновую область спектра по сравнению с индивидуальным селенидом свинца Значение «красной» границы фоточувствительности гидрохимически осажденных слоев твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xSe$ составляет 6,1 мкм при 300 К и 8,2 мкм при 80 К

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1 Третьякова Н А Формирование пленок селенидов металлов химическим осаждением / Н А Третьякова // Научные труды II отчетной конференции молодых ученых УГТУ–УПИ Сборник тезисов – Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2002 – С 138–139

2 Третьякова Н А Гидрохимический синтез селенида олова с использованием селеномочевины / Н А Третьякова, В Ф Марков // Материалы II Всероссийской

научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» – Томск Изд-во ТПУ, 2002 – Т 1 – С 157–158

3 Третьякова Н А Осаждение пленок селенида олова из водных растворов / Н А Третьякова // Научные труды III отчетной конференции молодых ученых УГТУ–УПИ Сборник статей – Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2002 – Ч 1 – С 168–169

4 Третьякова Н А Анализ условий образования селенида олова / Н А Третьякова // Научные труды V отчетной конференции молодых ученых УГТУ–УПИ Сборник статей – Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2003 – С 168

5 Третьякова Н А Влияние температуры на процесс гидрохимического синтеза селенида свинца / Н А Третьякова, Л Д Лошкарева, В Ф Марков // Химия твердого тела и функциональные материалы Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004» и IV семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» – Екатеринбург УрО РАН, 2004 – С 408

6 Третьякова Н А Получение твердых растворов замещения в системе свинец–олово–селен / Н А Третьякова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии Тез докл XIV Рос мол науч конф, посвящ 80-летию со дня рожд проф В Ф Барковского, Екатеринбург, 20–23 апр 2004 г – Екатеринбург Изд-во Урал ун-та, 2004 – С 342–343

7 Марков В Ф Кинетика гидрохимического осаждения SnSe / В Ф Марков, Н А Третьякова, Л Д Лошкарева, Е И Степановских // Вестник УГТУ–УПИ Серия химическая Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004 – № 7 (37) – С 157–160

8 Третьякова Н А Исследование кинетики осаждения селенида олова из водных растворов / Н А Третьякова, В Ф Марков // Материалы II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН–2004»), Воронеж, 10–15 октября 2004 г – Т 1 – С 315–317

9 Третьякова Н А Рентгенографическое исследование тонких пленок PbSe, полученных гидрохимическим методом / Н А Третьякова // Научные труды VII отчетной конференции молодых ученых УГТУ–УПИ Сборник статей – Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004

10 Третьякова Н А Инфракрасные детекторы на основе тонких пленок сульфида и селенида свинца / Н А Третьякова, Т А Петухова // Энерго- и ресурсосбережение Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых 7–10 декабря 2004 г – Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004 – С 131–132

11 Петухова Т А Газочувствительные датчики на основе халькогенидов металлов как перспективные материалы в системе обеспечения экологической безопасности / Т А Петухова, Н А Третьякова // Энерго- и ресурсосбережение Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии Сборник материалов Всероссийской студенческой олимпиады, научно-практической конференции и выставки студентов, аспирантов и молодых ученых 7–10 декабря 2004 г – Екатеринбург ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2004 – С 258–259

12 Третьякова Н А Изучение кинетики гидрохимического осаждения селенида свинца / Н А Третьякова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии Тез докл XV Рос мол науч конф, посвящ 85-летию Уральского государственного университета им А М Горького, Екатеринбург, 19–22 апр 2005 г – Екатеринбург Изд-во Урал ун-та, 2005 – С 106

13 Третьякова Н А Исследование взаимосвязи свойств пленок селенида свинца и условий их получения при гидрохимическом осаждении / Н А Третьякова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии Тез докл XV Рос мол науч конф, посвящ 85-летию Уральского государственного университета им А М Горького, Екатеринбург, 19–22 апр 2005 г – Екатеринбург Изд-во Урал ун-та, 2005 – С 110

14 Tretyakova N A Chemical bath deposition of PbSe thin films effect of the bath composition on the film properties / N A Tretyakova, V F Markov // Физика электронных материалов материалы 2-й Международной конференции, Калуга, Россия, 24–27 мая 2005 года – Калуга Издательство КГПИУ имени К Э Циолковского, 2005 – Т 2 – С 54–55

15 Марков В Ф Структура и состав гидрохимически осажденных пленок сульфида и селенида олова / В Ф Марков, Н А Третьякова, Л Н Маскаева, Д С Епанешникова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения

– Барнаул Издательство Алтайского технического университета, 2005 – № 2 – С 59–60

16 Петухова Т А Тонкопленочные сенсорные элементы в решении экологических проблем / Т А Петухова, Н А Третьякова, В Ф Марков // Сборник трудов I Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, Россия, 30 мая – 02 июня 2005 г – 2005 – Т 3 – С 81

17 Третьякова Н А Приемники инфракрасного излучения на основе тонких пленок сульфида и селенида свинца / Н А Третьякова, Т А Петухова, В Ф Марков // Сборник трудов I Международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, Россия, 30 мая – 02 июня 2005 г – 2005 – Т 3 – С 98

18 Третьякова Н А Кинетика гидрохимического осаждения пленок селенида свинца, их состав, структура и свойства / Н А Третьякова, В Ф Марков, Л Н Маскаева, Х Н Мухамедзянов // Конденсированные среды и межфазные границы – 2005 – Т 7 – № 2 – С 189–194

19 Петухова Т А Химические сенсоры на основе тонких пленок халькогенидов металлов в решении экологических проблем / Т А Петухова, Н А Третьякова, В Ф Марков // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики Материалы VI Междунар науч-практ конф, г Новочеркасск, 30 сентября 2005 г – Юж-Росс гос техн ун-т (НПИ) Новочеркасск ЮРГТУ, ООО НПО «Темп», 2005 – С 80–81

20 Третьякова Н А Материалы для приемников инфракрасного излучения на основе гидрохимически осажденных пленок сульфида и селенида свинца / Н А Третьякова, Т А Петухова, В Ф Марков // Теория, методы и средства измерений, контроля и диагностики Материалы VI Междунар науч-практ конф, г Новочеркасск, 30 сентября 2005 г – Юж-Росс гос техн ун-т (НПИ) Новочеркасск ЮРГТУ, ООО НПО «Темп», 2005 – С 78–80

21 Третьякова Н А Исследование пленок селенида свинца, полученных гидрохимическим осаждением / Н А Третьякова, В Ф Марков // Тезисы докладов V Всерос конф мол уч с междунар участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» Саратов, 2005 – 2005 – С 25–27

22 Третьякова Н А Исследование кинетических закономерностей формирования твердых растворов в системе свинец–олово–селен / Н А Третьякова, В Ф Марков // Тезисы докладов V Всерос конф мол уч с междунар участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» Саратов, 2005 – 2005 – С 18

23 Третьякова Н А Исследование тонких пленок селенида свинца методом рентгеновской дифракции / Н А Третьякова, В Ф Марков // Тезисы докладов V Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО – 2005), Москва, 14–19 ноября 2005г – Москва: ИК РАН, 2005 – С 325

24 Третьякова Н А Гидрохимическое осаждение как перспективный метод синтеза пленок $PbSnSe$ / Н А Третьякова, В Ф Марков, Л Н Маскаева // Перспективные химические материалы и технологии для различных отраслей народного хозяйства Сборник докладов научно-практической конференции, Екатеринбург, 23 ноября 2005 г – Екатеринбург 2005 – С 92

25 Марков В Ф Гидрохимический синтез и структура пленок твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Sn_xSe$ / В Ф Марков, Н А Третьякова, Х Н Мухамедзянов, Л Н Маскаева // Вестник УГТУ-УПИ Серия химическая – 2005 – С 75–77

26 Третьякова Н А Гидрохимический синтез, состав, структура и свойства селенида свинца (II) / Н А Третьякова, В Ф Марков, Л Н Маскаева, Х Н Мухамедзянов // Химия и химическая технология Сб трудов – 2006 – С 97–99

27 Мухамедзянов Х Н Низкотемпературные исследования соосажденных пленок селенидов свинца и олова / Х Н Мухамедзянов, М П Миронов, Л Н Маскаева, В Ф Марков, Н А Третьякова // Химия и химическая технология Сб трудов – 2006 – С 114–119

Подписано в печать 08.12.06. Формат 60×84 1/16
Бумага для множ. аппаратов Печать плоская Усл. печ. л. 1
Уч.-изд. л. 1,5 Тираж 100 экз. Заказ № 17

Центр оперативной полиграфии «АСМ-электроника»
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 1