

КИНЕТИКА ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА, ИХ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2005 Н.А. Третьякова, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Х.Н. Мухамедзянов

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет — УПИ

Поступила в редакцию: 29.04.05

Методом гидрохимического осаждения с использованием селеномочевинны получены тонкие пленки селенида свинца из цитратно-аммиачной реакционной смеси. Составлено формально-кинетическое уравнение реакции синтеза PbSe. Исследованы зависимости толщины, фазового состава, кристаллической структуры пленок от условий синтеза. Изучена температурная зависимость электропроводности полученных пленок и условия их сенсibilизации.

ВВЕДЕНИЕ

Селенид свинца относится к классу сравнительно узкозонных полупроводников ($E_g = 0,26$ эВ) [1]. Благодаря своим свойствам это соединение широко используется в различных фотодетекторах, работающих в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах спектра [1—3].

Для получения пленок селенида свинца используются различные методы. В [4] фоточувствительные слои PbSe были получены методом термического испарения в вакууме на пластины SiO₂/Si с последующей термообработкой в атмосфере, обогащенной йодом. Пленки PbSe высокой кристалличности можно также получать с использованием метода молекулярной эпитаксии [5].

Авторы [6] проводили электрохимическое осаждение селенида свинца. Ими было исследовано влияние состава реакционной смеси и потенциала на состав и структуру пленок. Зеркальные пленки селенида свинца практически стехиометрического состава были получены в процессе потенциостатического осаждения [7]. Метод электроосаждения дает возможность получать эпитаксиальные пленки селенида свинца на кристаллах InP [8]. Авторы [3] сообщают о синтезе тонких пленок PbSe со структурой типа NaCl, ориентированных в направлении грани (200), методом электрохимической эпитаксии.

Однако, одним из перспективных методов получения фоточувствительных пленок селенида свинца является их осаждение из водных растворов. Впервые для их синтеза этот метод был использован

более полувека назад [9]. Он отличается простотой технологического оформления, гибкостью управления процессом, позволяет получать пленки с воспроизводимыми электрофизическими свойствами на подложках из различных материалов [10—12].

В качестве исходных компонентов реакционной смеси при гидрохимическом синтезе PbSe используются соль свинца, халькогенизатор, комплексообразующий агент для свинца и щелочь.

В качестве халькогенизатора известно использование селеномочевинны [9], диметилселеномочевинны [13], селеносульфата натрия [14]. Так Milner и Watts [9] получали пленки селенида свинца из смесей, содержащих уксуснокислый свинец и селеномочевину, на подложках, предварительно покрытых тонким слоем PbS. Г. А. Китаев и соавторы [15—17] получали тонкие пленки PbSe, используя нитрат [15, 16] или ацетат [17] свинца и селеномочевину. Процесс проводился при температуре 25 °С. В [15] исследовался механизм формирования пленок селенида свинца. Было показано, что образование пленки представляет собой гетерогенный каталитический процесс, в котором роль катализатора играет возникающая поверхность PbSe. В [16] в качестве лигандов использовались цитрат- и тиосульфат-ионы. Было установлено, что пленки, полученные при использовании тиосульфатного комплекса, имели несколько меньшую толщину. Также было исследовано влияние природы щелочного агента на процесс образования пленок.

Существенное влияние на электрофизические свойства полупроводниковых пленок оказывают

их структура и состав. Вследствие этого, большое значение для осуществления целенаправленного синтеза пленок селенида свинца с заданными свойствами имеет выбор реакционной смеси и начальных условий синтеза. Так, изменяя состав раствора, температуру процесса, можно варьировать условия образования зародышей твердой фазы и скорость их дальнейшего роста, изменяя морфологию и микроструктуру пленки. Однако, до настоящего времени здесь преобладает рецептурно-эмпирический подход. Несмотря на широкое использование при гидрохимическом получении пленок PbSe селеномочевина, практически не исследована кинетика процесса, влияние условий получения слоев с ее применением на их состав, структуру и электрофизические характеристики. В связи с этим, целью настоящей работы являлось изучение формальной кинетики гидрохимического осаждения селенида свинца из цитратно-аммиачных растворов с использованием селеномочевина в зависимости от состава реакционной смеси и температуры процесса, а также установление взаимосвязи структуры и электрофизических свойств пленок PbSe с условиями их синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления реакционных смесей использовались следующие растворы: уксуснокислый свинец (1,0 моль/л), трехзамещенный лимоннокислый натрий (1,0 моль/л), селеномочевина (0,125 моль/л), сульфит натрия (0,25 моль/л), гидроксид аммония (13,0 моль/л). Приготовление всех растворов производилось из реактивов марки «чда» и «осч». Необходимо отметить, что водные растворы селеномочевина очень неустойчивы: при окислении кислородом воздуха происходит разложение селеномочевина с образованием золь аморфного селена. Для предотвращения этого процесса нами создавалась восстановительная среда за счет добавки в раствор сульфита натрия. Для получения воспроизводимых результатов во всех опытах обеспечивался одинаковый порядок сливания реагентов: к раствору уксуснокислого свинца добавлялся лимоннокислый натрий, гидроксид аммония, а затем вводилась смесь растворов селеномочевина и сульфита натрия. Приготовленные реакционные смеси в реакторах из молибденового стекла помещались в термостат марки «Ultra-Thermostat U10», в котором поддерживалась задаваемая температура с точностью $\pm 0,5$ К.

Осаждение пленок проводилось на ситалловые подложки, которые перед началом синтеза проходили предварительную подготовку. Обработка подложек заключалась в механической очистке двууглекислым натрием с последующим погружением на 10 минут в травитель Дэша, состоящий из смеси фтористоводородной, уксусной и азотной кислот в соотношении 1 : 8 : 3, после чего проводилась их тщательная промывка дистиллированной водой. После окончания процесса синтеза подложки, покрытые пленкой, вынимались из реакционной смеси, промывались дистиллированной водой, высушивались на воздухе при комнатной температуре и помещались в эксикатор.

Для определения влияния состава реакционной смеси на свойства пленок селенида свинца были проведены серии опытов, в каждой из которых менялась концентрация какого-либо компонента. Содержание реагентов изменялось в следующих пределах, отн. ед.: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,01 \div 0,06$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,01 \div 0,07$; $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,1 \div 0,4$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,1 \div 0,4$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,005 \div 0,15$. Осаждение проводилось при температуре 333 К в течение 60 мин.

Толщины полученных слоев PbSe определялись оптическим методом путем снятия спектров отражения на инфракрасном спектрофотометре Specord 75 IR в интервале волновых чисел 400—4000 см^{-1} .

Определение фазового состава и структуры пленок осуществлялось методом рентгеновской дифракции $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучения на дифрактометре ДРОН-УМ1. Съемка велась в интервале углов 2θ от 20 до 75° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Для установления температурной зависимости проводимости полученных пленок селенида свинца 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, работающего на эффекте Пельтье. 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 (Sn—Cd—Pb) припаивались золотые проводники.

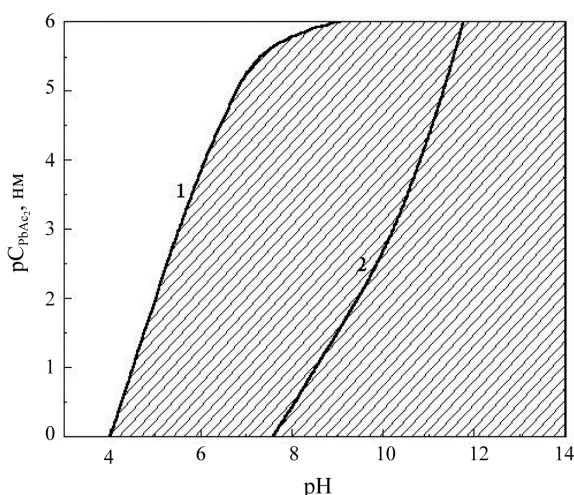
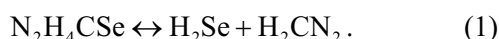


Рис. 1. Область образования PbSe в цитратно-аммиачной системе. Линии 1 и 2 соответствуют превращению 1 и 99 % исходной соли свинца в реакционной смеси в селенид

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора оптимальных условий осаждения твердой фазы селенида свинца предварительно был проведен анализ ионных равновесий, устанавливающихся в реакционной смеси, с учетом известных термодинамических констант по методике, описанной в [18]. В основу данного анализа легло положение об обратимом характере гидролиза селеномочевины, протекающем по уравнению:



В качестве граничного условия образования твердой фазы селенида свинца принималось равенство произведения растворимости PbSe ионному произведению концентраций селенид-ионов Se^{2-} и ионов металла Pb^{2+} .

Рассчитанная область образования PbSe, соответствующая 1 и 99 % превращения соли свинца в селенид, изображена на рис. 1. Из него видно, что полнота превращения соли свинца довольно сильно зависит от рН раствора. Чем выше щелочность реакционной смеси, тем больше степень превращения. Анализ рис. 1 показывает, что при начальной концентрации ацетата свинца, равной 0,0001 отн. ед., однопроцентное превращение соли свинца в селенид происходит при рН = 6,08. Если же увеличить исходную концентрацию соли в реакционной смеси до 1 отн. ед., то соответствующее осаждение PbSe начинается уже при рН около 4,0 ед. По результатам проведенных расче-

тов был определен рабочий состав реакционной смеси для получения пленок селенида свинца.

Для оценки роли компонентов смеси было проведено исследование кинетических закономерностей процесса образования PbSe в водном растворе. Скорость реакции осаждения селенида свинца с учетом всех условий в общем виде может быть выражена следующим кинетическим уравнением:

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \prod_i C_i^{n_i}, \quad (2)$$

где: k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации процесса осаждения; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; C_i — концентрация i -го компонента; n_i — порядок реакции по i -му компоненту.

Вклад каждого компонента реакционной смеси в скорость процесса оценивался методом избыточных концентраций. На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые осаждения селенида свинца в зависимости от содержания в реакционной смеси селеномочевины.

Обработка кинетических кривых, исходя из полученных экспериментальных данных, проводилась с использованием уравнения реакции первого порядка по соли металла.

По результатам варьирования концентраций компонентов системы графическим методом были определены их частные порядки реакции

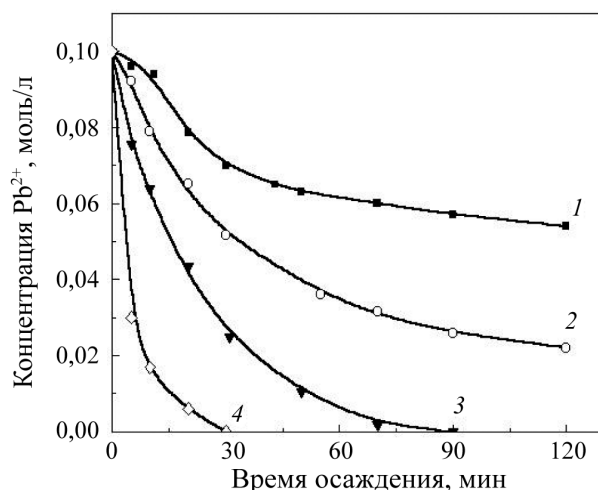


Рис. 2. Кинетические кривые процесса образования селенида свинца в цитратно-аммиачной системе при различной исходной концентрации селеномочевины, отн. ед.: 0,01 (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4). Температура синтеза 333 К

[19]. Установленные частные порядки реакции по селеномочевине, трехзамещенному лимоннокислому натрию, гидроксиду аммония, сульфиту натрия соответственно составили 0,36; –0,16; –0,36; –0,46. Обращает на себя внимание относительно невысокая зависимость скорости образования PbSe от начальной концентрации селеномочевины в реакционной смеси в пределах ее изменения. В то же время, скорость реакции довольно существенно уменьшается при увеличении концентрации в растворе сульфита натрия, что говорит о его сильном ингибирующем действии на процесс.

Температурную зависимость константы скорости реакции определяли, используя уравнение Аррениуса [19]. Найденные значения предэкспоненциального множителя (k_0) и энергии активации процесса (E) соответственно составили: $k_0 = 2,29 \cdot 10^4$, а $E = 45100$ Дж · моль^{–1}.

Таким образом, формально-кинетическое уравнение скорости образования селенида свинца (2) в цитратно-аммиачной системе в пределах указанных выше концентрационных диапазонов реагентов примет вид:

$$W_{\text{PbSe}} = 2,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{45100}{8,314T}\right) \times \\ \times C_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}}^{0,36} C_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}^{-0,16} C_{\text{NH}_4\text{OH}}^{-0,36} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0,46} C_{\text{Pb}^{2+}} \quad (3)$$

Уравнение (3) позволяет прогнозировать и регулировать скорость образования PbSe в зависимости от выбранных условий процесса.

В результате проведенных опытов были получены зеркальные пленки селенида свинца серого цвета, обладающие хорошей адгезией к подложке. Толщина полученных пленок PbSe варьируется в пределах 0,17—0,66 мкм. Зависимость толщины пленок PbSe от концентрации в реакционной смеси соли свинца и селеномочевины изображена на рис. 3. Можно отметить, что с ростом концентрации ацетата свинца в реакционной смеси толщина пленки увеличивается, в то время как на зависимости толщины пленки от концентрации селеномочевины имеется максимум. Аналогичная зависимость толщины пленки селенида свинца от концентрации селеносульфата натрия была получена в работе [20]. Такой вид зависимости, вероятно, можно объяснить следующим образом. Увеличение концентрации халькогенизатора ведет к увеличению концентрации ионов Se^{2–}. Вследствие этого растет скорость образования

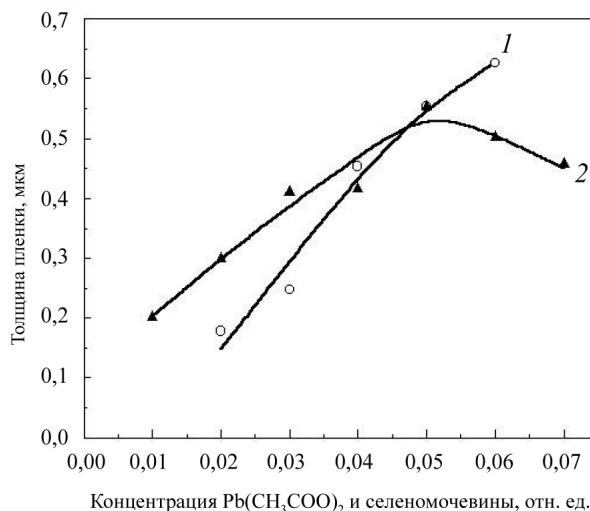


Рис. 3. Зависимость толщины пленок PbSe от начальной концентрации в реакционной смеси соли свинца (1) и селеномочевины (2) при их получении из цитратно-аммиачной системы. Температура синтеза 333 К

селенида свинца. В то же время, процесс формирования пленки для выбранных условий характеризуется предельной скоростью роста. При некотором значении концентрации селеномочевины в растворе преобладающим становится процесс образования селенида свинца в объеме раствора, что ведет к уменьшению конечной толщины пленки на подложке. Изменение концентрации гидроксида аммония в реакционной смеси оказывает влияние, аналогичное влиянию селеномочевины. С ростом концентрации лимоннокислого натрия в растворе толщина пленки уменьшается, поскольку связывание свинца в цитратные комплексы препятствует образованию твердой фазы селенида.

На рис. 4 приведена типичная рентгенограмма осажденной пленки селенида свинца. Проведенный анализ показал, что основные рефлексы соответствуют кристаллической фазе селенида свинца, имеющей гранецентрированную кубическую структуру, характерную для этого соединения. Однако, помимо соединения PbSe на рентгенограммах пленок были выявлены рефлексы, идентификация которых позволила отнести их к примесной кристаллической фазе сульфита свинца PbSO₃. Можно предположить, что ее образование и вхождение в пленку связано с введением в реакционную смесь сульфита натрия, взаимодействующего с солью свинца (рПП PbSO₃ = 11,7 [21]).

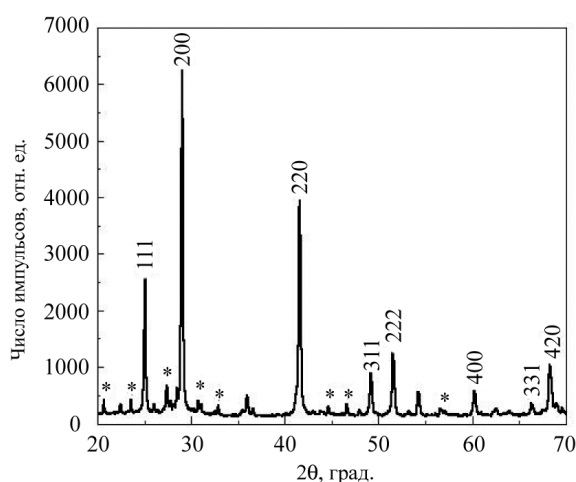


Рис. 4. Рентгенограмма химически осажденной пленки PbSe, полученной из реакционной смеси, содержащей уксуснокислый свинец, селеномочевину, лимоннокислый натрий, гидроксид аммония и сульфит натрия. * — рефлексы PbSO₃

Условия осаждения решающим образом сказываются на преимущественной ориентации микрокристаллов пленки, поскольку определенному пересыщению в реакционной смеси свойственны характерные для него формы роста [22]. Расчет степени текстурированности пленок PbSe показал, что в зависимости от начальной концентрации соли свинца в растворе кристаллиты имеют две преимущественных ориентации: вдоль осей направления роста граней [111] и [200] (рис. 5). Так, при $C_{\text{PbAc}_2}^{\text{нач.}} = 0,01$ отн. ед. практически все микрокристаллы имеют ориентацию [111]. При увеличении начальной концентрации соли свинца происходит постепенное снижение доли кристаллов, ориентированных в направлении [111]. Вместе с этим растет количество микрокристаллов, имеющих ориентацию [200]. При $C_{\text{PbAc}_2}^{\text{нач.}} = 0,03$ отн. ед. количество последних достигает максимума, а затем вновь снижается.

По данным рентгеноструктурных исследований была определена постоянная кристаллической решетки PbSe. Полученное значение периода в зависимости от условий синтеза изменяется в пределах 0,6116—0,6137 нм. Эти величины довольно хорошо согласуются с литературными данными для пленочных структур, составляющими 0,6127 нм [23] и 0,613 нм [24], что говорит о высокой упорядоченности кристаллической решетки PbSe.

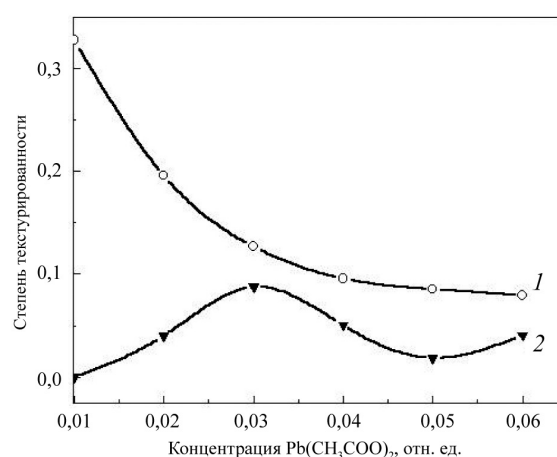


Рис. 5. Зависимость степени текстурированности пленок PbSe в направлении граней [111] (1) и [200] (2) от начальной концентрации соли свинца в цитратно-аммиачной реакционной смеси

Темновые сопротивления пленок в зависимости от температуры и условий синтеза изменяются в интервале 1,8—18,0 кОм. Полученные зависимости проводимости пленок PbSe от температуры имеют вид, типичный для полупроводниковых соединений.

Установленные температурные зависимости электропроводности (σ) синтезированных пленок в интервале температур 220—295 К дали возможность определить термическую ширину запрещенной зоны (E_g) химически осажденных слоев PbSe. Анализ зависимостей $\ln \sigma — 1/T$, имеющих излом при 245 К, показал, что материал пленок во всем исследованном температурном диапазоне обладает примесной проводимостью. Низкотемпературный участок этих зависимостей характеризует энергию активации примесей, которая для слоев, синтезированных при начальной концентрации соли свинца, равной 0,05 отн. ед., составляет около 0,095 эВ и. При $T > 245$ К рассчитанное значение термической ширины запрещенной зоны составляет 0,122 эВ. Данная величина ниже справочного значения ширины запрещенной зоны селенида свинца [1]. Это можно объяснить наличием в химически осажденных пленках высоких концентраций электрически активных примесей, слиянием примесных уровней с образованием в материале значительной по величине примесной зоны. Можно отметить,

что при увеличении начальной концентрации соли свинца в реакционной смеси значение термической ширины запрещенной зоны несколько возрастает.

Полученные пленки селенида свинца не обладали фоточувствительностью до проведения операции термообработки. Нагрев на воздухе в температурном диапазоне 493—733 К приводил к росту темнового сопротивления слоев и их сенсibilизации к инфракрасному излучению. При этом уровень фоточувствительности и значения других фотоэлектрических характеристик пленок определяющим образом зависели от температуры, длительности и режима нагрева, а также других условий обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расчетным путем определена область образования твердой фазы селенида свинца в цитратно-аммиачной реакционной смеси с использованием селеномочевин.

2. Определены частные порядки реакции по компонентам и энергия активации процесса, и составлено формально-кинетическое уравнение скорости образования селенида свинца в цитратно-аммиачной системе.

3. Рентгеновским анализом были исследованы структура, фазовый состав и текстура полученных пленок PbSe. Установлено присутствие в пленке примесной фазы сульфита свинца.

4. Исследована температурная зависимость проводимости химически осажденных пленок PbSe в диапазоне 220—295 К. Установлены условия их термосенсibilизации к инфракрасному излучению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vaidyanathan R., Stickney J. L., Happek U.* // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. № 8. P. 1321—1326.
2. *Meca M. F. J., Quintas M. M., Sánchez F. J. R., Sainz P. R.* // *Sensors Actuators A*. 2002. V. 100. № 2—3. P. 206—213.
3. *Meca M. F. J., Quintas M. M., Sánchez F. J. R., Sainz P. R.* // *Sensors Actuators A*. 2000. V. 84. № 1—2. P. 45—52.
4. *Muñoz A., Meléndez J., Torquemada M. C., Rodrigo M. T. and oth.* // *Thin Solid Films*. 1998. V. 317. № 1—2. P. 425—428.
5. *McCann P. J., Chao I., Sachar H. and oth.* // *Spectrochim. Acta Part A*. 1999. V. 55. № 10. P. 1999—2005.
6. *Molin A. N., Dikusar A. I.* // *Thin Solid Films*. 1995. V. 265. № 1—2. P. 3—9.
7. *Saloniemi H., Kanninen T., Ritala M., Leskelä M., Lappalainen R.* // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. № 3. P. 651—654.
8. *Beaunier L., Cachet H., Froment M.* // *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 2001. V. 4. № 5. P. 433—436.
9. *Milner C. J., Watts B. N.* // *Nature*. 1949. V. 163. P. 322—325.
10. *Mane R. S., Lokhande C. D.* // *Mater. Chem. Phys.* 2000. V. 65. № 1. P. 1—31.
11. *Dobson K. D., Hodes G., Mastai Y.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2003. V. 80. № 3. P. 283—296.
12. *Grozdanov I., Najdoski M., Dey S. K.* // *Mater. Lett.* 1999. V. 38. № 1. P. 28—32.
13. *Zingaro R. A., Skovlin D. O.* // *J. Electrochem. Soc.* 1964. V. 111. № 1. P. 42—47.
14. *Рыбникова Г. Г., Поповкин В. А., Буткевич В. Г., Новоселова А. В.* // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* 1964. Т. 3. С. 1934—1937.
15. *Лундин А. Б., Кутаев Г. А.* // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* 1965. Т. 1. № 12. С. 2102—2106.
16. *Кутаев Г. А., Лундин А. Б., Мокрушин С. Г.* // *Химия и хим. технология*. 1966. Т. 9. № 4. С. 574—576.
17. *Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Лошкарева Л. Д., Уймин С. Н., Кутаев Г. А.* // *Изв. РАН. Неорган. матер.* 1997. Т. 33. № 6. С. 665—668.
18. *Кутаев Г. А., Соколова Т. П.* // *Журн. неорган. химии*. 1970. Т. 26. № 2. С. 319—323.
19. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* *Физическая химия*. М.: Высш. шк. 2001. 527 с.
20. *Kainthla R. C., Pandya D. K., Chopra K. L.* // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V. 127. № 2. P. 277—283.
21. *Кумок В. Н., Кулешова О. М., Карабин Л. А.* *Произведения растворимости*. Новосибирск. Наука. 1983. 266 с.
22. *Хонигман Б.* *Рост и форма кристаллов*: Пер. с англ. М. ИЛ. 1961. 460 с.
23. *Cândeia R. M., Dădârlat D., Turcu R., Indrea E.* // *Phys. Stat. Sol. A*. 1985. V. 90. P. K91—K95.
24. *Rumianowski R. T., Dygdala R. S., Jung W., Bala W.* // *J. Cryst. Growth*. 2003. V. 252. P. 230—235.