

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК SnSe

Базанова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail: v.f.markov@ustu.ru, lenavahonina@yandex.ru

Одной из важных проблем в сенсорике является создание новых материалов, способных воспринимать тепловое излучение. Исключительный интерес к тепловидению проявляется в металлургии и машиностроении, экологии и медицине, космонавтике и военном деле.

Среди широко используемых материалов, чувствительных к ИК-излучению, особое место занимают твердые растворы замещения на основе халькогенидов металлов. Используемые в настоящее время в среднем (3–5 мкм) и дальнем (5–14 мкм) ИК-диапазонах, твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ обладают нестабильными полупроводниковыми свойствами и требуют для своего получения сложного технологического оборудования. Актуальной задачей является создание технологии синтеза альтернативных им соединений – твердых растворов на основе селенидов олова и свинца. Уникальность этих материалов заключается в присущей им инверсии зон проводимости, в результате чего наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны и сдвиг диапазона спектральной чувствительности в длинноволновую область спектра.

Одной из главных сторон решения проблемы синтеза твердых растворов $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ является выбор тонкопленочной технологии. Известно, что химическое осаждение из водных растворов отличается простотой, низкой стоимостью, высокой воспроизводимостью характеристик, способностью к проведению целенаправленного синтеза. Простым технологическим приемом гидрохимического синтеза упомянутых твердых растворов является послойное осаждение индивидуальных SnSe и PbSe с последующей термосенсибилизацией.

Поэтому первым этапом настоящей работы является установление физико-химических закономерностей гидрохимического осаждения индивидуального слоя SnSe, исследование его состава и структуры.

В работе использован традиционный для Уральской физико-химической школы кинетико-термодинамический подход к гидрохимическому синтезу, который заключается в проведении предварительных расчетов областей образования исследуемых материалов во взятых реакционных смесях и комплексных кинетических исследований по превращению исходных солей металлов в селениды.

Для осаждения пленок селенида олова использовались реакционные смеси, приготовленные из хлорида олова (II), трилона Б, гидроксида натрия, селеномочевина, сульфата натрия. Пленки осаждались при температурах 323–358 К.

В качестве подложек применялись ситалловые пластины марок СТ–50–1 и СТ–150–1, фотостекло, кварц, окисленный кремний. Осаждение пленок проводилось в реакторах из молибденового стекла, помещенных в термостат марки «Ultra-Thermostat U–10», задаваемая температура в котором поддерживалась с точностью ± 0.1 К.

При кинетических исследованиях образования SnSe использовался метод избыточных концентраций. Определение содержания олова (II) в реакционной смеси осуществлялось иодометрическим методом.

Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и ДРОН-2 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Съемка велась при комнатной температуре в интервале углов 2θ от 20 до 80 градусов в режиме пошагового сканирования с шагом 0.02 градуса и временем накопления сигнала в точке 5 с.

Элементный анализ синтезированных пленок проводился на энерго-дисперсионном спектрометре INCA ENERGY 200. Электронно-микроскопические исследования и состав пленок выполнены с помощью растрового электронного микроскопа Scanning Electron Microscope HOL JSM–6720.

Расчет ионных равновесий в реакционной смеси с целью определения условий образования селенида олова из трилонатной реакционной системы с использованием селенокарбмида и результаты

кинетических исследований их образования. В основу расчета граничных условий осаждения PbSe и SnSe из растворов, содержащих селеномочевину, легло положение об обратимом характере гидролитического разложения этого соединения.

В качестве критерия образования твердой фазы селенида металла без учета создания необходимого пересыщения использовали соотношение:

$$ПР_{SnSe} = [Sn^{2+}][Se^{2-}], \quad (1)$$

где $ПР_{SnSe}$ – произведение растворимости селенида олова.

Содержание ионов Sn^{2+} рассчитывали из анализа ионных равновесий в системе с учетом комплекссообразования с присутствующими в растворе лигандами.

Содержание в растворе селенид-ионов определялось с использованием константы разложения селеномочевины K_C на селеноводород H_2Se и цианамид H_2CN_2 :

$$[Se^{2-}]_p = \frac{K_C \cdot [CSeN_2H_4] \cdot k_{H_2Se} \cdot k_{H_2CN_2}}{[CN_2^{2-}]_p \cdot [H_3O^+]_p^4}. \quad (2)$$

Учитывая высокую устойчивость гидроксокомплексов олова (II), была оценена возможность образования его гидроксида, так как превращение соли олова в $Sn(OH)_2$ будет препятствовать протеканию реакции синтеза SnSe. Граничные условия образования гидроксида металла в разбавленных растворах определялись аналогично уравнению (1).

Зарождение и устойчивое формирование твердой фазы особенно в неравновесных условиях происходит через образование зародышей критического размера. Для их возникновения в системе необходима определенная степень пересыщения, т.е. необходимо учитывать кристаллизационный фактор. На рис. 1 приведены графические зависимости, минимально необходимых для осаждения твердой фазы концентраций соли олова от pH $pC_{H_2} = f(pH)$, характеризующие граничные условия образования SnSe и $Sn(OH)_2$. Для селенида олова приведены сравнительные зависимости, как учитывающие кристаллизационный фактор (кривые 3), так и не принимающие его во внимание (кривые 2).

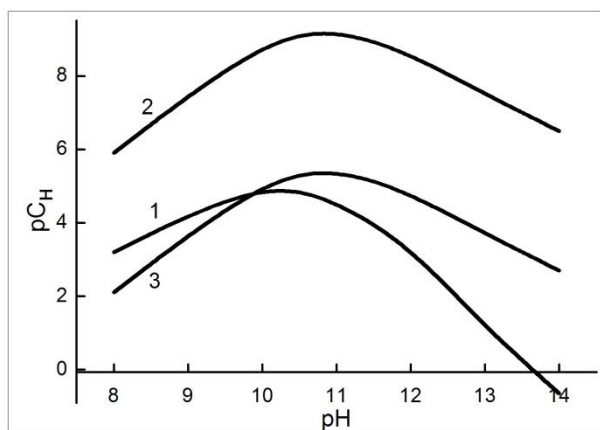


Рис. 1. Граничные условия образования $Sn(OH)_2$ (1), SnSe (2,3) без учета (2), с учетом кристаллизационного фактора (3)

Видно, что учет кристаллизационного фактора почти на четыре порядка повышает требуемую для образования твердой фазы SnSe начальную концентрацию соли металла. Установлено, что до pH = 10 образование SnSe практически исключено, так как более устойчивой будет фаза гидроксида олова.

Основная задача кинетических исследований по осаждению SnSe заключалась в выявлении роли и вклада компонентов реакционной смеси в скорость процесса, определении влияния температуры, площади межфазной поверхности.

Кинетические закономерности накопления в растворе твердой фазы селенида олова изучались в системе $SnCl_2 - CSeN_2H_4 - Na_2H_2(CH_2)_2N_2(CH_2COO)_4$ в диапазоне температур 323–358 К.

На рис. 2 приведены кинетические кривые осаждения селенида олова при различных концентрациях солей металлов в реакционных смесях.

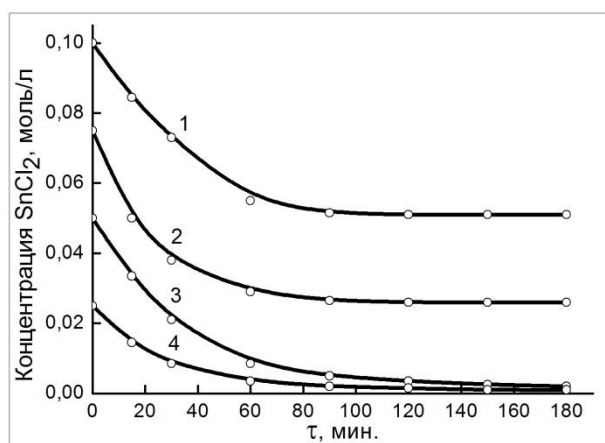


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения селенида олова (II) при 358 К

Обработка кинетических зависимостей в координатах $\ln C = f(\tau)$ выявила первый порядок по соли металла. Полученные результаты подтвердили также автокаталитический характер процесса осаждения SnSe селеномочевинной. После обработки кинетических зависимостей, определения частных порядков и энергии активации реакции осаждения селенида свинца, приведения константы процесса к единичным концентрациям компонентов было составлено формально-кинетическое уравнение скорости образования SnSe из трилонатной системы в условиях контролируемой площади межфазной поверхности:

$$v_{\text{SnSe}} = 4,5 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{31220}{8,31 \cdot T}\right) \cdot S \cdot C_{\text{CSe}(\text{NH}_2)_2}^{0,53} \cdot C_{\text{ТрилонБ}}^{-0,67} \cdot C_{\text{OH}^-}^{0,36} C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}^{-0,38} C_{\text{SnCl}_2} \quad (3)$$

Выведенное уравнение позволяет управлять процессом образования SnSe и прогнозировать скорость роста пленок.

Проведены исследования по влиянию времени осаждения и температуры процесса на скорость роста пленок селенидов свинца и олова (рис. 3).

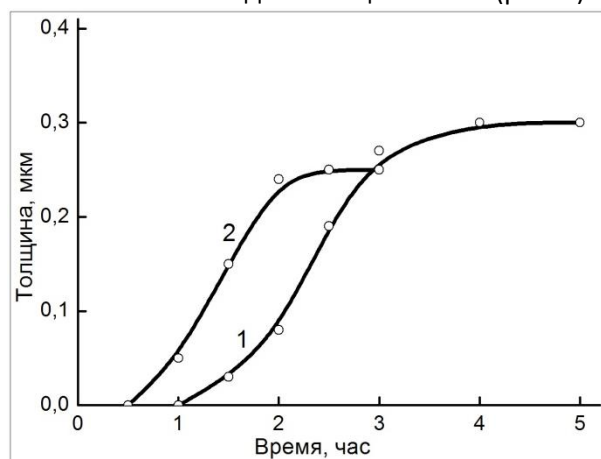


Рис. 3. Кинетика роста пленки SnSe при 343 К (1) и 353 К (2)

Синтезированные слои селенида олова были подвергнуты рентгеновскому, элементному, а также электронно-микроскопическому анализам. Дифракционные отражения на рентгенограммах пленки SnSe соответствуют орторомбической структуре SnSe (тип SnS (B29), а также примеси элементарного селена.

На рис. 4 приведена электронная микрофотография свежесозданной пленки селенида олова. Как видно, микрокристаллы пленки SnSe сформированы из ограниченных частиц прямоугольной формы, равномерно распределенных по поверхности подложки, с размерами $(0,7-1,0) \times (0,2-0,4)$ мкм,.

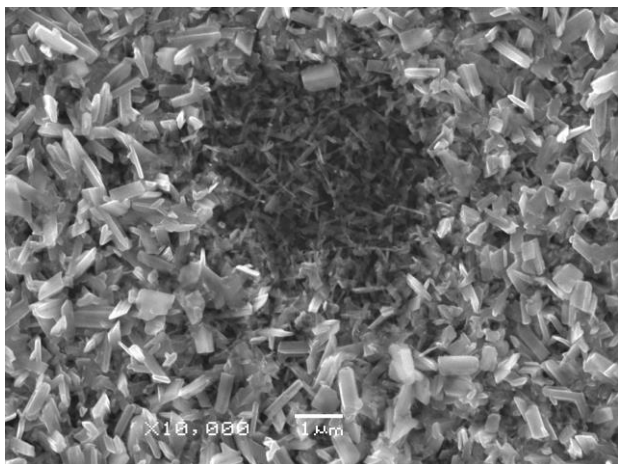


Рис. 4. Микрофотография свежесажженной пленки SnSe. Подложка – ситалл СТ-50-1

Таким образом, по работе можно сделать следующие выводы:

1. Расчет ионных равновесий с использованием термодинамических констант в системе $\text{SnCl}_2 - \text{CSeN}_2\text{H}_4$ – Трилон Б определены граничные условия осаждения твердых фаз селенида и гидроксида олова (II) с учетом образования зародышей критического радиуса.
2. Проведены кинетические исследования осаждения SnSe из трилонатной системы. Показан автокаталитический характер процессов. Определены частные порядки по всем компонентам системы, энергия активации процесса образования индивидуального селенида олова и составлено формально-кинетическое уравнение скорости превращения соли олова в селенид.
3. С использованием рентгеновского, элементного и электронно-микроскопического методов исследования изучена структура, состав и морфология полученных химически осажденных пленок SnSe.