

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК PbSe

Селенид свинца PbSe – один из наиболее востребованных функциональных материалов для инфракрасного диапазона 1-5 мкм, используемый для создания высокочувствительных фотоприемных устройств, приборов контроля высокотемпературных технологических процессов в металлургии, металлообработке, машиностроении, в тепловидении, пирометрии и солнечной энергетике, в нанокристаллическом состоянии в фотовольтаических приборах солнечной энергетике на основе квантовых точек [1].

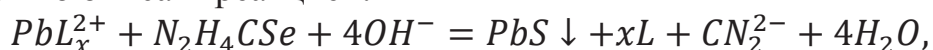
Для получения PbSe в тонкопленочном состоянии используется большое число физических методов, однако одним из наиболее перспективных методов получения пленок PbSe с управляемым составом и функциональными свойствами является простой в аппаратном оформлении гидрохимический синтез [2]. При осаждении пленок PbSe в качестве источника Se^{2-} -ионов используют селеносульфат Na_2SeSO_3 и селеномочевину $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$. Получение высокофункциональных пленок PbSe обеспечивает $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$. Однако ей характерна высокая склонность к окислению кислородом воздуха с образованием коллоидного селена, оказывающему негативное влияние на функциональные свойства пленок PbSe. Для повышения устойчивости водных растворов селеномочевины добавляют антиоксиданты (аскорбиновая кислота, гидразин гидрат, гидроксилламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Перспективным антиоксидантом в щелочной среде является хлорид олова SnCl_2 , ($\varphi^{0,f} = -0.93 \text{ В}$). Однако о его применении в качестве ингибитора процесса окисления водного раствора $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ неизвестно.

Поэтому целью настоящей работы является гидрохимическое осаждение и исследование морфологии, состава и кристаллической структуры пленок PbSe при использовании хлорида олова в качестве антиоксиданта процесса окисления селеномочевины.

Пленку селенида свинца получали методом гидрохимического осаждения из реакционной ванны, содержащей ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ацетат аммония $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, выполняющего роль лиганда, этилендиамина $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, выступающего

одновременно в качестве лиганда и щелочного агента, легирующей добавки йодида аммония NH_4I . Раствор халькогенизатора готовили отдельно путем растворения селеномочевины в водном растворе SnCl_2 . После сливания реагентов в реакционную смесь погружали предварительно обезжиренную ситалловую подложку, установленную во фторопластовый держатель. Синтез пленок осуществляли в течение 90 минут при 308 К в жидкостном термостате «ТС-ТБ-10» с точностью поддержания температуры ± 0.1 К.

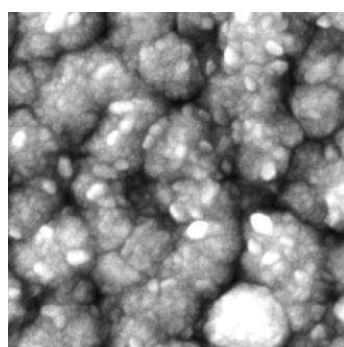
Процесс гидрохимического осаждения тонких пленок PbSe можно описать реакцией:



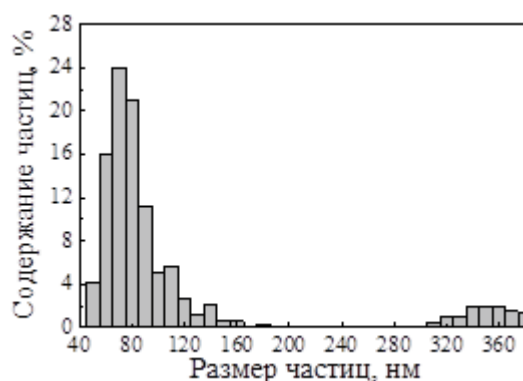
где L – лиганд для ионов свинца.

В результате получены блестящие серые пленки PbSe толщиной ~ 300 нм с хорошей адгезией к ситалловой подложке.

Исследование структурно-морфологических характеристик и элементного состава пленок PbSe проводили с использованием микроскопа MIRA 3 LMU и растрового электронного микроскопа JEOLJSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа EDS Inca Energy 250. Гистограммы распределения частиц по размерам получили путём обработки микроизображений пленок с помощью программы Measurer 1.00 с обработкой данных в программе Origin 9.5. Рисунок 1 иллюстрирует микроизображение и гранулометрический состав наночастиц и агломератов, формирующих пленки PbSe .



a



б

Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение пленки PbSe (*a*), синтезированной из этилендиамин-ацетатной реакционной ванны, содержащей в качестве антиоксиданта SnCl_2 , при 308К в течение 90 мин, и гистограммы распределения частиц по размерам (*б*)

Анализ микрофотографий и бимодальное распределение частиц по размерам показывает, что пленка преимущественно образована из

наночастиц со средним диаметром около 50-70 нм и их агрегатов ~140 нм. Причем нанодисперсная фракция (50-100 нм) составляет до 90 %.

Элементный анализ свидетельствует о том, что пленки PbSe(I) состоит преимущественно из свинца и селена, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составляет 47 ± 5 и 42 ± 4 ат.% (SnCl_2), т.е. наблюдается отсутствие стехиометрии. Соотношение между атомами Pb и Se составляет 1.12, что может быть связано с образованием в структуре пленки примесных фаз свинца. Поскольку пленка содержит достаточно большое количество йода (до 11 ± 1 ат.%), можно было предположить образование PbI_2 , хотя рентгеновскими исследованиями это не было доказано.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок PbSe исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4. Рентгенограммы снимали в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -дублета из сплошного спектра в интервале углов от 15 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 7.2 сек.

На рентгенограмме пленки PbSe (рисунок 2) присутствуют дифракционные отражения кубической фазы (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) со структурой B1 (PDF Card N 03-065-0133). Отчетливо наблюдаемое различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений рентгенограммы пленок обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией наночастиц в изученных пленках.

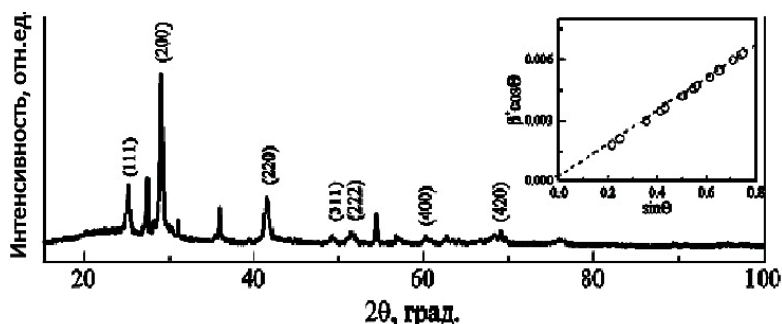


Рисунок 2 – Рентгенограмма пленки PbSe. Необозначенные рефлексы – отражения от ситалловой подложки. На вставке показана оценка среднего размера зерна, формирующего тонкопленочный слой

С помощью полнопрофильного анализа Ритвелда [3] и программного пакета FullProf [4] проведен расчет основных структурных параметров пленок PbSe (периода кристаллической

решетки (a), размера кристаллитов (D), коэффициента текстуры (T) и микронапряжений (ε), которые приведены в таблице.

Таблица 1 – Структурные параметры пленок PbSe

a , Å	D , нм	$T_{[200]}$	Микронапряжения ε , %
6.1367±0.0002	40 ± 1	0.952± 0.017	0.325±0.002

Рассчитанные коэффициент текстуры и размер кристаллитов пленок PbSe согласуются с рентгеновской дифракцией и микроизображениями. Тонкопленочный образец селенида свинца имеет преимущественную ориентацию кристаллитов (200) в плоскости подложки.

Большое значение микронапряжений, возникающих в пленке (0.325%), обусловлено 90-процентным содержанием наночастиц в структуре. Известно, что увеличение межзеренных границ создает значительные микронапряжения в кристаллической структуре пленки. Рассчитанное значение периода кристаллической решетки пленки PbSe составило 6.1367±0.0002 Å, что выше приведенных значений в литературе 6.121 Å [5]. Это отличие может быть связано с дефектами кристаллической структуры, которые проявляются при зародышеобразовании и наращивании пленки.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что применение хлорида олова в качестве антиоксиданта селеномочевины обеспечивает получение требуемых пленок PbSe.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu, L. Enhanced mobility in PbS quantum dot films via PbSe quantum dot mixing for optoelectronic applications / L. Hu, R. Huang, R. Patterson, J.E. Halpert // J. Mater. Chem. C, 2019, 7, 4497-4502.
2. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент/ В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 218с.
3. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65–71.
4. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J.Rodriguez-Carvajal // Physica B. 1993. Vol. 192. P. 55–59.
5. Ghobadi, N. Surface studies, structural characterization and quantity determination of PbSe nanocrystals deposited by chemical bath

deposition technique / N. Ghobadi, E.G. Hatam // Journal of Crystal Growth. 2015. Vol. 418. P. 111–114.