

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

*На правах рукописи*

ЮРК Виктория Михайловна

**ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ  
ВЫСОКОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА  
СЕЛЕНОМОЧЕВИНОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Маскаева Лариса Николаевна

Екатеринбург – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ PbSe (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	14
1.1. Функциональные свойства и применение материалов на основе PbSe.....	15
1.2. Методы получения тонких пленок селенида свинца .....	20
1.3. Гидрохимическое осаждение тонких пленок селенида свинца .....	24
1.4. Строение и химические свойства селеномочевины .....	29
1.4.1. Структура молекулы селеномочевины .....	29
1.4.2. Химические свойства селеномочевины .....	32
1.4.3. Окисление селеномочевины.....	34
Постановка цели и задач диссертационной работы .....	41
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.....	43
2.1. Используемые реактивы и материалы .....	43
2.2. Исследование процесса окисления водных растворов селеномочевины.....	44
2.3. Методика гидрохимического осаждения тонких пленок селенида свинца .....	45
2.3.1. Подготовка поверхности подложки .....	45
2.3.2. Приготовление реакционной смеси для осаждения пленок PbSe.....	45
2.4. Кинетические исследования образования твердой фазы PbSe.....	46
2.5. Метод динамического рассеяния света для исследования кинетики роста частиц в процессе образования PbSe.....	47
2.6. Исследование толщины, морфологии, состава, и структуры пленок PbSe.....	48
2.6.1. Определение толщины тонких пленок .....	48
2.6.2. Растровая электронная микроскопия .....	49
2.6.3. Рентгеноструктурный анализ.....	50
2.6.4. Атомно-силовая микроскопия .....	50
2.7. Методика термического отжига тонких пленок .....	50
2.8. Измерения фотоэлектрических свойств отожженных пленок PbSe .....	51
2.9. Оптические измерения.....	52

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНОМОЧЕВИНЫ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ .....	54
3.1. Исследование окисления водных растворов селеномочевина кислородом воздуха.....	55
3.2. Исследование устойчивости селеномочевина в щелочных и кислых средах	57
3.3. Влияние восстановителей различной природы на устойчивость водных растворов селеномочевина .....	63
3.3.1. Устойчивость водного раствора селеномочевина в присутствии сульфита натрия .....	63
3.3.2. Устойчивость водного раствора селеномочевина в присутствии аскорбиновой кислоты.....	65
3.3.3. Устойчивость водного раствора селеномочевина в присутствии хлорида олова (II), гидросиламина солянокислого и гидразин-гидрата .....	68
3.4. Устойчивость водных растворов селеномочевина при одновременном присутствии сульфита натрия и аскорбиновой кислоты .....	70
Выводы по главе 3 .....	73
ГЛАВА 4. ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbSe, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ.....	75
4.1. Кинетические особенности гидрохимического осаждения твердой фазы PbSe в присутствии различных антиоксидантов.....	76
4.2. Особенности зарождения и роста пленок в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевина .....	87
4.3. Исследование состава и структуры пленок PbSe, полученных в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевина .....	96
Выводы по главе 4.....	105
ГЛАВА 5. ТЕРМОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПЛЕНОК PbSe, ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ, И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА .....	107
5.1. Исследование состава и структуры свежесозаженных пленок PbSe(I) .....	108

5.2. Полупроводниковые характеристики отожженных пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных ингибиторов .....	126
5.3. Фотоэлектрические свойства термоактивированных пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных ингибиторов .....	135
5.4. Выбор перспективного антиоксиданта для гидрохимического синтеза пленок PbSe(I).....	143
Выводы по главе 5.....	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Селенид свинца PbSe рассматривается в настоящее время как один из наиболее востребованных функциональных материалов для различных областей техники. На его основе разрабатываются термоэлементы, фотодетекторы, наноструктурированные катализаторы, квантовые точки и преобразователи солнечной энергии. Особую важность этот материал имеет для оптоэлектроники, выступая в качестве чувствительного элемента для инфракрасного диапазона 1-5 мкм, обеспечивая создание высокочувствительных фотоприемных устройств в оборонной технике, приборов контроля высокотемпературных технологических процессов в металлургии, металлообработке, машиностроении, в тепловидении и пирометрии. Связано это, в первую очередь, с тем, что это полупроводниковое соединение обладает комплексом уникальных электрофизических и фотоэлектрических свойств. Однако, несмотря на проводимые исследования и широкое коммерческое использование селенида свинца, многие аспекты формирования структуры, физико-химических и функциональных свойств тонкопленочного PbSe остаются неясными. В частности, немногочисленны и противоречивы данные о природе фоточувствительных свойств PbSe, полученных как физическими, так и химическими способами. К настоящему времени российскими и зарубежными исследователями накоплен обширный экспериментальный материал, посвященный использованию для получения пленок PbSe способа гидрохимического осаждения. Способ аппаратно и технологически прост и доказал свою эффективность для получения пленок широкого круга веществ. Из предлагаемых и исследуемых в настоящее время халькогенизаторов – веществ, участвующих в реакции образования PbSe, наиболее высокими фотоэлектрическими характеристиками обладают слои, полученные с использованием селеномочевины (селеноамида угольной кислоты  $N_2H_4CSe$ ) [1-6]. Однако серьезным ее недостатком является слабая устойчивость к окислению кислородом воздуха с образованием металлического селена. В результате

достаточно дорогой халькогенизатор используется неэффективно. К тому же образующиеся в объеме реактора коллоидные частицы селена влияют на процесс зарождения новой фазы и могут неконтролируемо входить в состав синтезируемых пленок, приводя к ухудшению воспроизводимости их оптических и электрофизических свойств. Перспективным путем решения этой проблемы является установление физико-химических закономерностей синтеза высокочувствительных пленок PbSe с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов – веществ, способных за счет своих восстановительных свойств ингибировать процесс окисления селеномочевины кислородом воздуха.

С этой целью рядом исследователей при синтезе пленок селенида свинца вводятся добавки в реакционную смесь: сульфита натрия [7,8], аскорбиновой кислоты, гидразин-гидрата и других веществ [9-12]. Однако имеющиеся в научной литературе сведения носят фрагментарный характер и не позволяют выстроить цепочку “состав – структура – свойство”, что, как известно, является одной из фундаментальных задач материаловедения.

Об актуальности проводимых исследований свидетельствует поддержка работы Министерством образования и науки на госзадание № 4.1270.2014/К "Разработка физико-химических основ и алгоритма коллоидно-химического синтеза пленок халькогенидов металлов для фотоники и сенсорной техники" (2014-2016 гг.).

### **Степень разработанности темы исследования**

Теме получения полупроводниковых тонкопленочных материалов на основе селенида свинца посвящены достаточно многочисленные работы как отечественных, так и зарубежных ученых, в которых предлагаются различные методы их получения. Последние десятилетия ознаменованы переходом синтеза селенида свинца в область нанодиапазона, что обуславливает новые перспективы его применения. Это касается, в первую очередь, создания устройств альтернативной энергетики. Актуальным остается вопрос развития методов синтеза пленок PbSe с целью достижения высоких функциональных характеристик и их воспроизводимости. Гидрохимическое осаждение является

наиболее перспективным методом получения фотопроводящих тонких пленок PbSe. В литературе приводится достаточно много материала о влиянии компонентов реакционной системы на ход процесса осаждения, однако при этом не уделяется должного внимания халькогенизатору, в частности, селеномочевине, которая считается одним из основных компонентов системы, ответственным за достижение высоких функциональных свойств пленок селенида свинца. В развитие метода гидрохимического синтеза материалов в тонкопленочном состоянии основополагающий вклад был внесен работами уральской коллоидно-химической школы, выполненными в УрФУ, в которых были заложены физико-химические и технологические основы осаждения пленок селенидов металлов.

Представленная работа является результатом комплексных систематических исследований по влиянию состава реакционной смеси, условий термосенсибилизации на состав, структуру, морфологию и функциональные свойства осаждаемых пленок PbSe(I).

**Целью настоящей работы** является установление физико-химических закономерностей и технологических условий гидрохимического синтеза высокочувствительных пленок селенида свинца с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов различной природы, установление их влияния на состав, кристалло-структурные, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику и исследовать устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в присутствии различных ингибиторов в зависимости от состава среды.

2. Исследовать кинетические особенности зарождения и образования твердой фазы PbSe с определением константы скорости и энергии активации процесса в присутствии антиоксидантов различной природы.

3. Исследовать влияние добавки веществ с различной антиоксидантной активностью в реакционную смесь на морфологию, гранулометрический и

химический состав, кристаллическую структуру пленок PbSe, в том числе легированных йодом при их получении гидрохимическим осаждением.

4. Установить физико-химические закономерности и технологические условия гидрохимического синтеза высокочувствительных к ИК-излучению легированных йодом пленок селенида свинца (обозначим PbSe(I)) с выбором наиболее перспективного антиоксиданта селеномочевины и установлением оптимального режима термосенсибилизации слоев.

### **Научная новизна**

1. Впервые проведены комплексные исследования устойчивости селеномочевины к окислению в кислых и щелочных водных растворах, содержащих ингибиторы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ . Обнаружен синергетический эффект антиоксидантной активности и стабилизации водного раствора селеномочевины при совместном присутствии в нем сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

2. Впервые установлены особенности зарождения и роста твердой фазы PbSe с определением константы скорости и энергии активации процесса в реакционной смеси, содержащей антиоксиданты селеномочевины различной природы.

3. Впервые проведено систематическое исследование морфологии, элементного и фазового состава, а также кристаллической структуры пленок PbSe, полученных гидрохимическим осаждением из реакционной смеси, содержащей различные ингибиторы окисления селеномочевины. Получены новые данные, позволяющие установить тенденцию к уменьшению периода кристаллической решетки и увеличению доли частиц нанодиапазона в составе слоя PbSe в ряду используемых ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ .

4. Определена оптимальная температура термосенсибилизации осажденных пленок селенида свинца к ИК-излучению, составившая 653 К. Установлено содержание в термообработанных пленках кислородсодержащих фаз: селенита  $\text{PbSeO}_3$ , селената  $\text{PbSeO}_4$  и оксидов свинца ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}_x$ ).

5. Показано влияние вводимых антиоксидантов на термическую и оптическую ширину запрещенной зоны, полупроводниковые и функциональные свойства отожженных пленок PbSe(I). Установлено участие в не прямых переходах преимущественно примесных носителей зарядов, в частности, с увеличением содержания йода в термообработанных пленочных образцах PbSe величина непрямого энергетического барьера уменьшается от 0.25 эВ (добавка  $C_6H_8O_6$ ) к 0.19 эВ (добавка  $SnCl_2$ ), 0.15 эВ (добавка  $Na_2SO_3$ ) до 0.13 эВ (добавка  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ).

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Работа вносит существенный вклад в развитие гидрохимического способа синтеза селенидов металлов, исключающего необходимость в сложном дорогостоящем оборудовании и нагреве до высоких температур, как перспективного метода для промышленного получения не только крупнокристаллических тонкопленочных структур, но и полупроводниковых нанокристаллических частиц с различной структурой. Предложенный в работе подход к изучению устойчивости водных растворов селеномочевины и путей их стабилизации имеет важное практическое значение для оптимизации условий получения пленок селенидов металлов с высокими функциональными характеристиками.

Выявлены физико-химические закономерности и условия гидрохимического синтеза высокочувствительных к ИК-излучению пленок селенида свинца с выбором наиболее перспективного антиоксиданта селеномочевины. Полученные результаты могут быть использованы в технологии гидрохимического осаждения селенидов металлов и твердых растворов на их основе с целью получения высокофункциональных полупроводниковых соединений.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Для достижения поставленных задач использован комплекс современных методов исследования. Синтез пленочных образцов селенида свинца выполнен по технологии гидрохимического осаждения, разработанной на кафедре физической

и коллоидной химии УрФУ. Кинетические исследования гидрохимического осаждения твердой фазы PbSe изучали обратным трилонометрическим титрованием методом избыточных концентраций. Распределение частиц селенида свинца по размерам на начальной стадии процесса определяли методом динамического рассеивания света на специальном анализаторе роста частиц Photocor Compact. Фазовый состав был охарактеризован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4. Обработка рентгенограмм выполнена с использованием программы FullProf. Морфологию, шероховатость поверхности и микроструктуру пленок исследовали методами электронной и атомно-силовой микроскопии с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU и сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima. Температурные исследования проводимости отожженных пленок PbSe(I) изучали в вакууме при остаточном давлении 0.1 Па в интервале температур 213-333 К. Измерение спектров пропускания и диффузного отражения пленок селенида свинца, по которым рассчитывали оптическую ширину запрещенной зоны, выполнено на UV-спектрофотометре в диапазоне длин волн 1000-2500 нм. Измерение фотоэлектрических характеристик проводили на установке К.54.410 при облучении фоточувствительных образцов ИК-излучением, источником которого являлось АЧТ, нагретое до температуры 573 К.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования устойчивости водных растворов селеномочевины к окислению в присутствии различных ингибиторов процесса и средообразующих агентов (кислот и оснований).
2. Результаты определения влияния различных антиоксидантов на скорость реакции гидрохимического осаждения селенида свинца и особенности зарождения твердой фазы PbSe.
3. Элементный, фазовый и гранулометрический состав, морфология и кристаллическая структура пленок свежесажженных PbSe и PbSe(I) в присутствии различных ингибиторов окисления водных растворов селеномочевины.

4. Взаимосвязь между условиями отжига пленок PbSe(I) и полупроводниковыми и функциональными свойствами. Выбор перспективного антиоксиданта для гидрохимического синтеза пленок PbSe(I).

#### **Личный вклад автора**

Анализ литературных данных, синтез пленок селенида свинца, подготовка и проведение экспериментов по изучению фотоэлектрических и низкотемпературных исследований, обработка и интерпретация данных по рентгеноструктурному анализу, оптическим исследованиям выполнены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем работы и соавторами работ. Часть исследований выполнены на оборудовании УрО РАН: рентгенофазовый анализ Ворониным В.И. (к.ф-м.н., ст.н.с. Института физики металлов УрО РАН); оптическая спектрофотометрия – Липиной О.А. (к.х.н., н.с. Института химии твердого тела УрО РАН) и Матюшкиным Л.Б. (ассистент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ»). Растровая электронная микроскопия проводилась в центре коллективного пользования УрФУ.

#### **Степень достоверности результатов исследований**

Достоверность результатов исследований работы определяется воспроизводимостью экспериментальных результатов, комплексным подходом к выбору современных взаимодополняющих инструментальных методов физико-химического исследования материалов; всесторонним анализом экспериментальных и теоретических результатов и согласованностью установленных закономерностей с имеющимися в научной литературе сведениями по изучаемой тематике.

#### **Апробация результатов**

Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на II научно-практической конференции «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014), III Международной научно-практической конференции

«Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2015), IX Международной конференции «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015), XXVI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2016), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», IX семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016), третьей Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017), II Международной научно-практической конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2018) (Екатеринбург, 2018).

### Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 3 статьи размещены в базе данных Scopus и Web of Science; получен 1 патент на изобретение; 9 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Список публикаций:

1. **Юрк, В.М.** Влияние йодсодержащей добавки на состав, морфологию и структуру тонких пленок селенида свинца / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, З.М. Ибрагимова, В.С. Устюгова, Е.И. Степановских // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 44. – № 10. – С. 44-49.

2. **Юрк, В.М.** Кинетика гидрохимического осаждения пленок PbSe в присутствии аскорбиновой кислоты / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, О.А. Мокроусова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 124-132.

3. **Юрк, В.М.** Влияние добавки аскорбиновой кислоты на механизм формирования наноструктурированных пленок PbSe гидрохимическим осаждением / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Л.Б. Матюшкин // Неорганические материалы. – 2018. – № – 3. – С. 231-239.

4. **Юрк, В.М.** Устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в зависимости от состава среды / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.Г. Бамбуров // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – Вып. 3. – С. 128-137.

#### **Патент РФ**

5. Пат. 2617350. Российская Федерация МПК H01L 31/18, C30B 29/46, C01G 21/00, C01B 19/00, C03C 17/22 (2006.01). Способ получения фоточувствительных химически осажденных пленок селенида свинца / Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Смирнова З.И., Белоусов Д.А., **Юрк В.М.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU). – 2015157402: заявл. 31.12.2015 ; опубл. 24.04.2017, Бюл. № 12. – 1 с.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 184 страницах, работа содержит 13 таблиц, 34 рисунка, список литературы – 308 наименований.

## ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ PbSe (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Селенид свинца PbSe, являясь прямым узкозонным полупроводником (0.27 эВ) [13], работающим в ближнем и среднем ИК-диапазонах (1–5 мкм), находит широкое применение в оптоэлектронной аппаратуре, используемой для контроля высокотемпературных технологических процессов в машиностроении, металлургии, металлообработке, тепловизионной технике, пирометрии, в термоэлектрических приборах. Возросший в последнее время интерес к селениду свинца обусловлен новыми возможностями благодаря получению его в тонкопленочном наноструктурированном состоянии за счет управляемой ширины запрещенной зоны. Вариация ширины запрещенной зоны расширяет перспективы его применения для создания фотовольтаических приборов солнечной энергетики на основе квантовых точек [14], термоэлектрических систем нового поколения [15], в медицине, биологии [16]. Для получения селенида свинца в тонкопленочном состоянии используют технологии термического испарения в вакууме [17], осаждения атомного слоя [18], молекулярно-лучевую эпитаксию [19], магнетронное распыление [20], электрохимическое [21] и гидрохимическое осаждение [22-25].

Гидрохимический синтез — это наиболее перспективный, простой и недорогой метод, позволяющий формировать тонкие слои PbSe управляемого состава с переменными функциональными свойствами. Однако в технологии гидрохимического осаждения селенида свинца существует проблема, связанная с достаточно быстрым окислением одного из используемых реагентов — селеномочевины кислородом воздуха. Остаются не выявленными взаимосвязи между выбором оптимального ингибитора этого процесса и установлением связи ингибитор — индукционный период — состав — структура — функциональные свойства тонкопленочного PbSe.

## 1.1. Функциональные свойства и применение материалов на основе PbSe

Рассмотрим основные свойства селенида свинца, которые позволяют ему на протяжении более 80 лет оставаться одним из наиболее востребованных материалов для полупроводникового приборостроения.

В системе Pb – Se существует одно соединение – PbSe, которое плавится конгруэнтно при температуре  $1353.9 \pm 0.5$  К и обладает весьма узкой областью гомогенности: от 49.967 до 50.028 ат.% Se. Кристаллы PbSe имеют кубическую гранцентрированную решетку  $O_h^5$  типа NaCl (структура B1) с параметром решетки 6.12 Å [26]. В образцах *n*-типа, характеризующихся избытком атомов свинца, максимальная концентрация электронов составляет  $2.3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 1223 К. Максимум концентрации дырок в образцах, насыщенных селеном, равен  $2.0 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при 1073 К. С понижением температуры концентрации носителей падают и при 673 К составляют  $5.8 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> для электронов и  $3.4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> для дырок [26].

Химическая связь в кристалле PbSe имеет смешанный ионно-ковалентный характер [27]. По данным [28] степень ионности связи оценивается в 17%, что является типичным для узкозонных полупроводников. Тип химической связи, т.е. способ взаимодействия между атомами в кристалле, во многом определяет основные электрофизические свойства полупроводников, поскольку характеризует движение электронов в кристалле. Полупроводники с преимущественной ковалентной связью, обладают меньшей шириной запрещенной зоны, которая для чистого монокристаллического PbSe равна 0.27 эВ [13], и демонстрируют большой потенциал в применении в области инфракрасного детектирования.

В качестве легирующих добавок, способных увеличивать концентрацию основных носителей зарядов и придавать структурам на основе селенида свинца дополнительные свойства, могут быть использованы различные химические элементы. Донорное действие на кубический PbSe оказывают атомы элементов In, I и Cl, а акцепторное – Cu, Ag, Au, Tl, Na, Ga [29]. Некоторые металлы, в

зависимости от того, какой атом замещают (металл или халькоген), могут проявлять как акцепторные, так и донорные свойства. К таким элементам относятся P, Bi, As, Sb. Магнитные свойства PbSe придает внедрение в решетку атомов Mn и Co, обладающих магнитным моментом [30]. Изовалентные примеси замещения (Sn, Ge, Zn) введенные в структуру кристаллической решетки, как правило, не являются дополнительными источниками носителей зарядов, но участвуют в формировании зонной структуры [31,32].

Важнейшей акцепторной примесью селенида свинца, ответственной за формирование его фоточувствительных свойств, является кислород. Внедрение кислорода в кристаллическую решетку PbSe способствует инверсии типа проводимости и формированию структуры *p*-PbSe за счет снижения избытка свинца в кристаллитах при образовании преципитатов Pb-O, а также способствует появлению устойчивой проводимости при значительно меньшей концентрации носителей [33,34].

Одной из специфических особенностей халькогенидов свинца является положительный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны  $dE_G/dT$ , который равен  $4 \cdot 10^{-4}$  эВ/град [28]. Благодаря этому ширина запрещенной зоны при охлаждении фотоприемника на основе PbSe снижается, что обуславливает смещение спектральной характеристики фоточувствительности в область среднего и дальнего ИК-спектра [35]. Охлаждение фоторезисторов чаще всего осуществляют при помощи термоэлектрического микроохладителя (ТЭО), в качестве которого используется элемент Пельтье [36]. Более подробно данная аномалия и ее влияние на оптические свойства тонкопленочных полупроводниковых материалов на основе селенида свинца с позиции зонной теории описана в работе [37].

Неохлаждаемые фотоприемные устройства имеют спектральную чувствительность в диапазоне длин волн до 5 мкм (рисунок 1.1). Данная область спектра является наиболее информативной при мониторинге загрязняющих веществ в газообразном состоянии [38-40]. Многоэлементные приемники из тонких пленок PbSe используются в спектрально-аналитической аппаратуре при

регистрации в воздухе таких газообразных загрязнителей, как NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> [41]. Легирование фоточувствительного материала CdSe, как предлагают авторы работы [42], позволяет регулировать ширину запрещенной зоны полупроводника и тем самым варьировать рабочий спектр прибора, делая его селективным к конкретным загрязнителям. Помимо этого, анализаторы на основе селенида свинца могут использоваться в качестве сенсоров для анализа водных сред на присутствие ионов тяжелых металлов, как было предложено в работе [43].

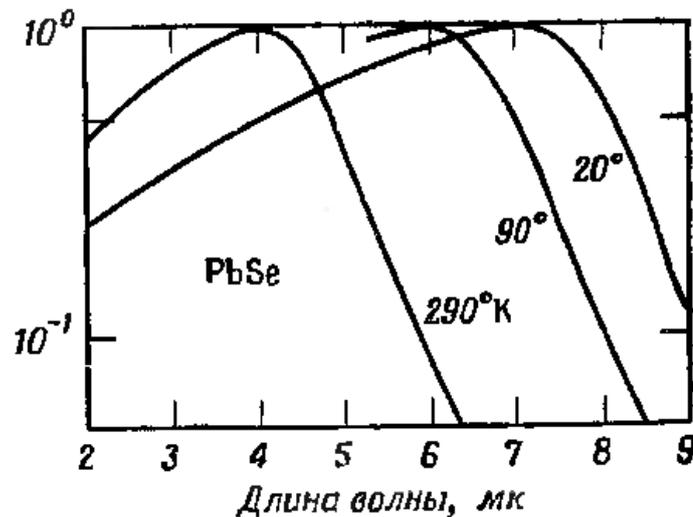


Рисунок 1.1 – Изменение вида спектральных кривых фотопроводимости для PbSe с температурой, указывающее на увеличение ширины запрещенной зоны при увеличении температуры [28]

Для предотвращения чрезвычайных ситуаций используются датчики, работающие в среднем и дальнем ИК-диапазоне (4-11 мкм). Получить чувствительность в диапазоне больших длин волн позволяет легирование селенида свинца SnSe и создание твердых растворов на их основе [44,45]. Увеличение содержания SnSe в PbSe приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, а при составе 20% к явлению инверсии зон [46]. Фотоприемные устройства на основе твердых растворов селенида свинца-олова эффективно применяются не только в средствах детектирования возгораний, но и в датчиках контроля перегрева буксовых узлов колесных пар железнодорожного транспорта [47,48].

В работе [49] авторы представили результаты испытаний разработанного ими на базе PbSe датчика точного определения высоких температур в различных технологических процессах. Показана возможность измерения температур данным устройством в интервале 200-800°C.

Повысить информативность анализаторов состава различных сред позволяют также их конструкционные особенности без использования дополнительного легирования материала. Описанный в работе [50] 256-элементный детектор на основе PbSe также успешно апробирован для регистрации загрязняющих веществ в атмосфере, обнаруживающихся в воздухе при горении, в среднем ИК-диапазоне до 5 мкм. В работах [51,52] предлагается повысить селективность приборов по отношению к газообразным загрязнителям за счет снабжения газоанализаторов на базе селенида свинца специальными интерференционными фильтрами, позволяющими регистрировать малые концентрации паровой фазы углеводородов порядка 100 ppm.

Полученные в работах [53,54] боросиликатные стекла с включениями селенида свинца имеют перспективное применение в компактных и миниатюрных лазерных источниках света. В [55] описывается устройство диффузионного лазера на основе PbSnSe, перекрывающего диапазон частот от 7 до 15 ТГц, что позволяет использовать их в спектроскопии полупроводников.

В последнее время существенно расширилась область применения фотоприемных устройств на основе халькогенидов свинца, в том числе и PbSe, для ближнего и среднего ИК-диапазонов, что связано с развитием технологий синтеза наноструктурированных материалов.

Достаточно подробно специфика свойств наноструктурированных халькогенидов свинца описана в монографии [16]. Как указано в этом источнике, преимуществом селенида свинца по сравнению с остальными полупроводниковыми наноматериалами являются малые эффективные массы носителей зарядов ( $m_n = 0.07$ ,  $m_p = 0.068$ ), высокое значение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 227$  при 77 К) и большая величина боровского радиуса экситона, который равен 46 нм. Эти особенности обуславливают переход к

квантовым размерным эффектам уже при размерах частиц  $\sim 50$  нм, в то время как для большинства других халькогенидов и оксидов металлов необходимо достигнуть размеров менее 20 нм. Описанные свойства способствуют появлению эффекта множественной генерации экситонов и возможности варьирования величины  $\Delta E_g$  посредством изменения размера кристаллитов, что значительно расширяет перспективы применения PbSe в различных областях техники, медицины, биологии [56,57], в том числе в создании фотовольтаических приборов солнечной энергетики третьего поколения [58], излучателей с длиной волны 1.55 мкм [59], люминесцирующих маркеров поврежденных клеток [60] и т.д.

Влияние размеров кристаллитов на величину запрещенной зоны селенида свинца описано в работах [61-64]. Было показано, что уменьшение размера кристаллитов пленки до 50 нм способствовало увеличению ширины запрещенной зоны 0.6 эВ, а дальнейшее снижение параметра до  $\sim 20$  нм увеличило величину  $E_g$  до 1.5 эВ. Коэффициент преобразования солнечной энергии при использовании таких материалов в солнечных элементах достигает 5.31 % [65].

Коллоидные квантово-замкнутые полупроводниковые наноструктуры представляют собой новый класс функциональных материалов, который разрабатывается для новых стратегий преобразования солнечной энергии [66]. Солнечные элементы на основе квантовых точек позволяют снизить потери энергии поглощаемых фотонов и повысить эффективность преобразования солнечной энергии в фотоэлементах. Как правило, квантовые точки заключают в проводящую матрицу, позволяющую контролировать их размеры и обеспечивающую разделение и перенос зарядов. В качестве матриц могут быть использованы полупроводники с отличной от PbSe шириной запрещенной зоны, как например ZnO [67], ZnSe [68], либо полимеры [69].

Как узкозонное полупроводниковое соединение селенид свинца проявляет выдающиеся свойства электрического переноса, и в то же время демонстрирует низкую теплопроводность при высокой температуре, что необычно для простых структурированных материалов (структура NaCl). Такая уникальная особенность электро- и теплопереноса делает селенид свинца практичным материалом для

термоэлектрогенераторов [70-73]. Для повышения эффективности преобразования энергии PbSe легируют Nb [74], Ni [75], Sr [76], Bi [77]. Наибольшая величина коэффициента Зеебека при температуре 300 К по сообщению авторов [75] равняется 0.45 и была достигнута при легировании никелем.

## 1.2. Методы получения тонких пленок селенида свинца

Для синтеза тонких пленок PbSe применяются различные технологические приемы, в основе которых находятся физические или химические процессы. Разработанные методы позволяют получать поликристаллические и эпитаксиальные слои, обеспечивающие различную степень совершенства структуры и физических свойств.

Впервые фоторезисторы на основе PbSe были изготовлены Симпсоном [78], Моссом и Чесмером [79] методом испарения в вакууме на стеклянные подложки. Термическое испарение в вакууме до сих пор остается одним из основных способов синтеза тонкопленочных структур на базе PbSe, поскольку позволяет осаждать слои строго контролируемого состава [80-83].

В работе [84] методом термического испарения были получены высококристаллические стехиометрические пленки с размером кубических кристаллитов от 30 до 400 нм. Авторы работы [85] описывают технологию синтеза наноструктурированной пленки с шириной запрещенной зоны  $\sim 1.5$  эВ и электропроводностью  $8.15 \cdot 10^3$  Ом·см. Термическое испарение в вакууме позволяет осаждать слои, концентрация носителей зарядов в которых достигает  $1.3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> [86].

Авторы публикации [87] предлагают новую модификацию метода испарения в вакууме – термическое восстановление. Отличительной особенностью предложенной технологии является добавление в исходную шихту углерода, который в процессе синтеза обеспечивает восстановление порошка PbO до металлического свинца, непосредственно участвующего в реакции синтеза селенида. Полученные подобным способом пленки PbSe были сформированы из

кубических кристаллитов с размером грани 3-5 мкм, а ширина их запрещенной зоны составила 0.25 эВ.

В последние годы все чаще появляются работы, описывающие синтез тонких пленок методом магнетронного распыления [20,88]. Авторы этих работ получают слои толщиной ~1-2 мкм, чья структура близка к эпитаксиальным. Однако, варьируя условия синтеза, возможно получать и поликристаллические образцы [89,90]. Основными параметрами осаждения, которые определяют микроструктуру пленок, являются мощность распыления, скорость потока и рабочее давление. Также установки для магнетронного распыления позволяют проводить синтез в потоке кислорода, что способствует внедрению данного элемента в структуру пленки. При этом, как отмечается в работе [91], отдельные зерна кислородсодержащих фаз не формируются: кислород равномерно распределяется по всему объему образца, образуя твердый раствор.

Также некоторыми исследователями применяется метод электронно-лучевого испарения [92,93]. По своей структуре и составу синтезированные подобным способом пленки похожи на образцы, полученные по технологии магнетронного распыления, однако для появления оптимальных оптических и электрических характеристик требуется дополнительная процедура термообработки.

Перечисленные физические методы синтеза PbSe обладают общими недостатками, которые связаны с высокотемпературным характером процессов, лежащих в их основе, использованием достаточно сложного технологического оборудования, создания глубокого вакуума и т.п. С одной стороны, это сужает возможности получения метастабильных фаз, легирования материалов, а с другой удорожает их синтез.

Более простыми и менее энергоемкими способами изготовления тонкопленочных материалов, позволяющими достаточно широко варьировать состав осаждаемых слоев, являются химические методы, к которым относятся электрохимическое [94-96] и гидрохимическое осаждение [97-102]. Их привлекательной особенностью является возможность эффективного контроля

состава и морфологии пленок, гибкого регулирования свойств, и высокие значения электрофизических параметров, при этом качество осаждаемых образцов сопоставимо с аналогами, которые получены в результате более сложного и дорогостоящего процесса физического осаждения [103].

Метод электрохимического осаждения позволяет получать поликристаллические образцы толщиной более 1 мкм, ширина запрещенной зоны которых составляет 0.38 эВ [104]. Реакционные растворы содержат комплексованную соль свинца и халькогенизатор, в качестве которого используют селеносульфат  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  [95] либо селенистые кислоты [105].

В публикации [106] описан гидротермальный способ осаждения селенидов и теллуридов металлов, в том числе и  $\text{PbSe}$ . Синтез халькогенидов в таком случае обычно осуществляют в автоклавах, в которых одновременно поддерживается высокая температура и давление. В качестве прекурсоров авторы предлагают производные 3-(дифенилфосфино)пропионовой кислоты, содержащие атомы селена и металла, которые в условиях высоких температур и давления разлагаются с образованием соответствующего селенида. Получаемые кубические частицы селенида свинца обладают высокой степенью кристалличности и размером 5 мкм [107].

Одной из модификаций метода гидрохимического осаждения является технология SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption) [108]. Методика синтеза заключается в поочередном погружении подложки в отдельно приготовленные растворы прекурсоров анионной и катионной природы, между которыми осуществляется ее промывка в дистиллированной воде. Метод SILAR позволяет избежать образования осадка и избыточного расхода реагентов. Количеством циклов окунания в растворы контролируется толщина осаждаемых слоев, которая может достигать 1.3 мкм.

Переход на наноразмерные материалы способствовал развитию новых методик химического синтеза селенида свинца. Основным нововведением является проведение химической реакции образования твердой фазы в среде органических стабилизаторов, которые позволяют контролировать размер частиц

[109,110]. Таким образом обычно получают квантовые точки. При необходимости сформировать на их основе пленочные структуры применяют технологию, описанную в [111], при которой содержащую нанокристаллы суспензию наносят на вращающуюся нагретую подложку.

В работе [112] предлагают проводить химический синтез селенида свинца под действием ультразвука. Химические эффекты ультразвука основаны на акустической кавитации, то есть образования, роста и имплозивного коллапса в жидкости. В результате такого воздействия в объеме раствора появляются области, в которых интенсифицируется процесс формирования твердой фазы. Регулируя уровень воздействия ультразвука на раствор, авторы публикации [112] синтезировали нанокристаллический PbSe различной формы и размеров: наностержни толщиной 10-30 нм, наносферы диаметром 10-20 нм, а также микроблоки размером 200-300 нм.

Среди химических технологий в последнее время наибольшее предпочтение отдается методу гидрохимического осаждения. Гибкость метода наглядно показывают результаты работ [113-115], в которых путем варьирования различных комплексообразующих агентов и дополнительных активных добавок контролировались форма и размер кристаллитов синтезируемых пленок, а также их толщина.

Химические методы имеют один недостаток, а именно загрязнение осаждаемых пленок примесями из реакционного раствора. Однако на примере создания ИК-детекторов на основе PbSe было показано, что этот недостаток химического способа может стать его достоинством, поскольку именно химическим осаждением получены наиболее фоточувствительные слои халькогенидов свинца: например, в работах кафедры физической и коллоидной химии Уральского федерального университета [116,117] описаны технологии получения тонких пленок селенида свинца, обладающих при комнатной температуре вольт-ваттной чувствительностью 80 В/Вт и обнаружительной способностью  $2.8 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$ .

### 1.3. Гидрохимическое осаждение тонких пленок селенида свинца

Метод гидрохимического осаждения был впервые описан в работе Рейнольдса более 100 лет назад [118], а затем подробно изучен Кисински [119], Пиком [120] и впоследствии стал одним из основных технологий синтеза высокочувствительных материалов для ИК-техники [121]. Технология гидрохимического синтеза селенида свинца разрабатывалась в Уральском политехническом институте под руководством профессора Г.А. Китаева [122-125]. Проводимые исследования показали, что, целенаправленно изменяя условия процесса, а именно состав ванны и, как следствие, пересыщение по PbSe и другим малорастворимым фазам, которые могут образовываться в растворе, параметры подложки, введение функциональных добавок и проч., возможно управлять составом, структурой и фотоэлектрическими свойствами осаждаемых слоев.

Основные достижения в развитии метода гидрохимического осаждения халькогенидов металлов описаны в монографии [126]. В обзоре Lokhande S.D. [127] представлены составы реакционных смесей практически всех известных халькогенидов и оксидов металлов, которые удалось получить химическим способом к 2011 г.

В публикациях [128-132] предлагается проводить предварительные термодинамические расчеты, которые позволяют еще до начала экспериментов оценить области образования твердой фазы селенидов и других труднорастворимых фаз в зависимости от температуры, pH среды и концентрации лиганда.

Суть гидрохимического метода осаждения пленок селенидов металлов из водных растворов заключается в химической реакции между солью металла и халькогенизатором – веществом, способным при разложении поставлять в раствор селенсодержащие ионы. Химизм реакции взаимодействия закомплексованной соли металла и селенизатора до сих пор остается спорным вопросом. Однако существующие представления о возможных механизмах их взаимодействия основаны на двух основных положениях [126,133]:

– селенид металла образуется в результате распада промежуточного комплекса, в котором имеется координационная связь между комплексной частицей и халькогенизатором через атомы металла и халькогена;

– образование селенида происходит при непосредственном взаимодействии ионов  $Me^{n+}$  и  $Se^{2-}$ , поступающих в раствор в результате гидролитического распада прекурсоров.

Наиболее вероятно, что на разных этапах синтеза и в различных условиях реакционной среды преобладающим будет являться тот или иной механизм взаимодействия. Поэтому большинство исследователей при прогнозировании процессов осаждения учитывают возможность протекания каждого из них. Наглядно изменение механизма роста пленки в процессе гидрохимического осаждения демонстрирует рисунок 1.2.

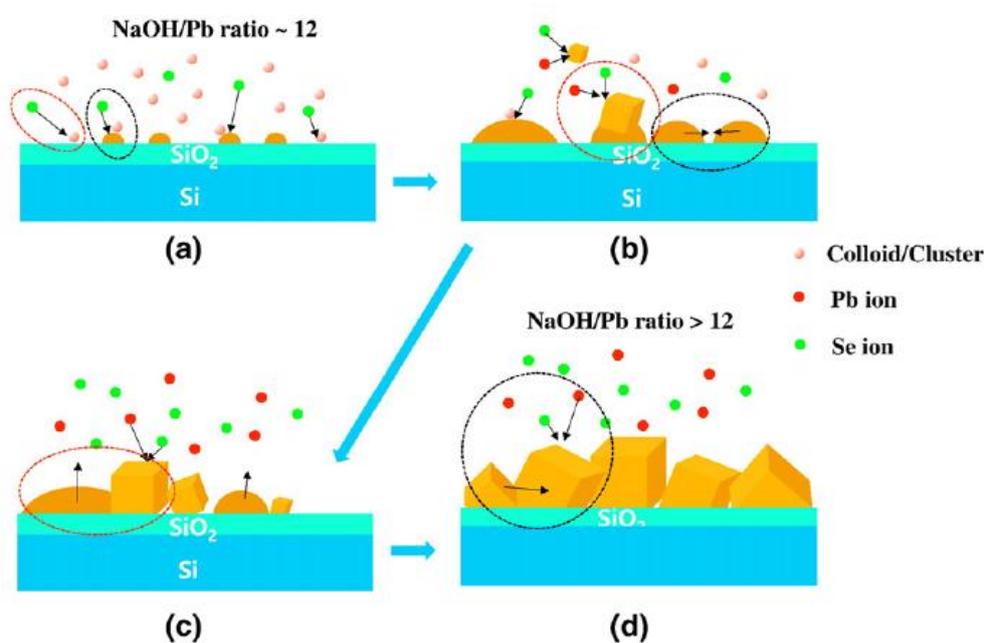


Рисунок 1.2 – Схема изменения механизма гидрохимического осаждения тонкой пленки PbSe на каждой стадии процесса [97]: (a) начальная стадия, когда кластерный механизм доминирует; (b) вторая стадия, когда начинают появляться кубические частицы; (c) на третьей стадии преобладающим является ионный механизм роста пленки; (d) последняя стадия, когда кубические частицы продолжают расти

В обзоре [134] на примере пленок сульфида кадмия описаны основные стадии процесса гидрохимического осаждения халькогенидов металлов, а в статьях [135,136] приведены результаты исследований механизмов адсорбции коллоидных частиц из раствора в процессе роста тонкопленочных материалов на плоских подложках. Объединив полученные в этих работах выводы, можно представить процесс формирования слоев селенидов металлов в растворе следующим образом:

1. Образование равновесной системы между закомплексованными ионами металла и раствором.
2. Гидролиз халькогенизатора и высвобождение ионов  $Se^{2-}$  в раствор.
3. Взаимодействие между ионами прекурсоров  $Se^{2-}$  и  $Me^{n+}$  (либо  $[MeL_i]^{n+ik}$ ) по одному из описанных выше механизмов и образование твердой фазы селенида металла.
4. Адсорбция коллоидных частиц из раствора на подложке и формирование слоя селенида.

Скорость того или иного этапа осаждения находится в зависимости от состава реакционной среды, и в конечном итоге будет определять структуру и свойства осаждаемого материала. Помимо основных компонентов, непосредственно участвующих в реакции селенизации (соль металла и халькогенизатор), реакционная смесь также содержит щелочной и комплексообразующие агенты. Первый из них используется для обеспечения требуемого уровня pH, а второй – для контроля количества ионов металлов, выделяемых при диссоциации комплексных соединений и, следовательно, для снижения скорости осаждения. Из щелочных агентов применяют КОН [108,137,138], NaOH [139-141], аммиак [98,113,142-144], этилендиамин [145,146]. В качестве лигандов для осаждаемых металлов наиболее часто используют цитрат- [137,141,147,148], ацетат- [145,146], тартрат-ионы [149], трилон Б [1,139], триэтаноламин [100,139] и другие известные лиганды.

Прекурсорами ионов свинца являются его водорастворимые соли – нитрат [142] либо ацетат [108,137,138,140,143,144,146]. Некоторые исследователи

предлагают сложные комплексные соединения свинца, как например плюмбонакрит [101].

В качестве халькогенизатора можно использовать любое соединение, которое в водном растворе является источником ионов  $\text{Se}^{2-}$ . При этом основным условием, предъявляемым к потенциальным селенизаторам, является низкая скорость диссоциации, обуславливающая скорость подачи селенид-ионов в зону реакции. Как показал анализ публикаций по гидрохимическому осаждению пленок  $\text{PbSe}$ , чаще всего используют селеномочевину  $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$  [144-147,150-152] и селеносульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  [1,98,114,137,138], которые полностью удовлетворяют этому условию.

Селеномочевина наиболее известный и широко используемый халькогенизатор. Она является аналогом тиомочевины, которая применяется при осаждении сульфидов металлов, и также склонна к гидролитической диссоциации в водном щелочном растворе, в результате которого выделяются  $\text{Se}^{2-}$ -ионы.

Селеносульфат натрия стали использовать в качестве прекурсора селенид-ионов сравнительно недавно. Он был призван заменить дорогую селеномочевину и, в связи с этим, получил большую популярность среди исследователей. Однако, его использование в качестве халькогенизатора связано с рядом ограничений.

Во-первых, сложность приготовления растворов  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ . Как правило, растворы селеносульфата готовят незадолго до синтеза путем растворения порошка элементарного селена в щелочном растворе сульфита натрия [139,140]. Весь процесс занимает около 6 часов. Через некоторое время в растворе наблюдается выделение элементарного селена, отчего он становится непригоден для синтеза. К тому же невозможно точно установить концентрацию селенид-ионов в рабочем растворе прекурсора, что является неприемлемым с точки зрения гидрохимического синтеза высокофункциональных материалов с воспроизводимыми свойствами.

Следует отметить еще один факт, ограничивающий использование  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  для гидрохимического осаждения  $\text{PbSe}$ . Диссоциация селеносульфата натрия в водном щелочном растворе протекает согласно реакции



т.е. образование селенид-ионов в растворе происходит при одновременном окислении ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые образуются в эквивалентном селенид-ионам количестве. Следовательно, в растворе может образовываться  $\text{PbSO}_4$ , который, как известно [153], является малорастворимым осадком ( $\text{pPP} = 7.73$ ). Сульфат свинца в процессе гидрохимического осаждения  $\text{PbSe}$  может неконтролируемо входить в состав пленок и влиять на их свойства. Таким образом, несмотря на свою доступность, селеносульфат натрия не подходит для синтеза пленок селенида свинца.

Из литературы также известно применение таких селенсодержащих соединений, как  $\text{SeSO}_3$  [142],  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  [149],  $\text{SeO}_2$  [154],  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  [155],  $\text{NaHSe}$  [156]. Однако наиболее высокие пороговые характеристики осаждаемых пленок селенидов металлов достигаются при использовании в качестве халькогенизатора селеномочевины. Так, исследуемые в работах [157,158] ИК-чувствительные элементы на основе  $\text{PbSe}$ , синтезированные с использованием селеномочевины, обладали более высокой в сравнении с известными аналогами обнаружительной способностью и вольт-ваттной чувствительностью.

Также известны преимущества использования селеномочевины в качестве халькогенизатора для получения квантовых точек селенидов металлов. Сравнительные исследования по гидрохимическому синтезу наночастиц  $\text{CdSe}$  в работе [159] и  $\text{NiSe}$  [160] с использованием различных халькогенизаторов также показали ее преимущества. Нанокристаллы  $\text{CdSe}$ , синтезированные с применением селеномочевины, обладали квантовым выходом на 7-35 % – большим, чем кристаллиты, прекурсорами при получении которых использовались  $\text{NaHSe}$  и  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  [159]. В [160] на примере нанокристаллов  $\text{NiSe}$  показано влияние халькогенизатора на их форму и каталитическую активность.

Так, нанонити NiSe, полученные в результате взаимодействия соли никеля с селеномочевинной, обладали большим влиянием на процессы электрохимического выделения водорода, восстановления кислорода и окисления глюкозы, чем гексагоны и наносферы, синтезированные соответственно с использованием селеноцианата калия KSeCN и диоксида селена SeO<sub>2</sub>, за счет своей более высокой поверхностной активности и электронно-транспортным свойствам.

Анализ публикаций по гидрохимическому осаждению селенидов различных металлов показал, что в последнее годы исследователи все чаще предпочитают селеномочевину другим селенизаторам для синтеза таких соединений, как CdSe [161-164], ZnSe [165-167], In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [168,169], SnSe [170,171], CuInGaSe [172].

Несмотря на обилие публикаций по гидрохимическому осаждению металлов, до сих пор остается без внимания поведение селеномочевинной и ее влияние на процесс осаждения и фотоэлектрические свойства пленок селенидов металлов. В отличие от солей металлов, исследователями не рассматривается возможность взаимодействия селеномочевинной с различными компонентами системы, что могло бы несколько прояснить химизм этого процесса и механизм формирования твердой фазы селенида металла в реакционных системах. Попытаемся восполнить этот пробел и рассмотрим строение и химические свойства селеномочевинной, а также ее поведение в водных растворах.

## **1.4. Строение и химические свойства селеномочевинной**

### **1.4.1. Структура молекулы селеномочевинной**

Селеномочевина (селенокарбамид, диамид селеноугольной кислоты) – кристаллическое вещество, которое относится к производным мочевины (аналогично тиомочевине). Плотность ее кристаллов равна 2.09 г/см<sup>3</sup> [173]. Селеномочевина хорошо растворяется в воде, в спирте и эфире, а температура плавления ее кристаллов составляет 202°C [174]. Молекула селеномочевинной имеет плоскую тригональную структуру (рисунок 1.3).

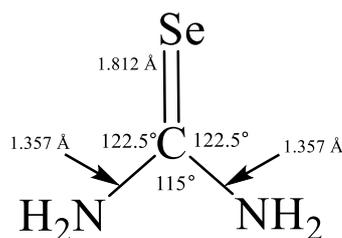


Рисунок 1.3 – Строение плоской тригональной молекулы селеномочевины [175]

Селеномочевина  $\text{CSeN}_2\text{H}_4$  впервые получена Вернаилом в 1886 г. [176] при взаимодействии газообразного селеноводорода с растворенным в эфире цианамидом в присутствии малых количеств аммиака. Лундиным А.Б. [177] была разработана методика синтеза селенокарбамида при взаимодействии окиси ртути и спиртового раствора тиомочевина. Обработка полученного раствора цианамидом газообразным селеноводородом в аммиачной или щелочной среде приводит к образованию селеномочевина. Также известен способ получения селеномочевина селенизацией изоцианатов с селенидом (би)-диметилалюминия [178]. Методики синтеза некоторых производных селеномочевина и других селенсодержащих соединений описаны в работах [179-182].

Кристаллы селеномочевина имеют белый, либо светло-розовый оттенок, легко окисляются кислородом воздуха, особенно на свету и в водных растворах, с образованием элементарного селена. Наиболее ранние работы по исследованию структуры кристаллов селеномочевина описаны в монографии [183]. Так, на основании электронографических исследований [184] были определены параметры ее элементарной ячейки  $a = 7.04 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.48 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.75 \text{ \AA}$  и пространственная группа  $D_{2h}^{16} - Pbnm$ . Однако более поздние исследователи обнаружили другую модификацию молекулы селенокарбамида, которая на основании теоретических исследований оказалась более устойчивой.

Авторы работы [185] расчетным методом определили структурные параметры мочевины и ее производных – тиомочевина и селеномочевина.

Согласно проведенным расчетам наиболее устойчивой конформацией селеномочевины является плоская симметричная структура молекулы с равными длинами связи C – N и разнонаправленными атомами Н у противоположных амино-групп, для которой величины зарядов атомов Se, С и N равны -0.466, 0.113 и -0.497 соответственно, а дипольный момент молекулы составляет 8.18. Moudgil R. с соавторами [175] установили, что наиболее устойчивой является молекула  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$  со структурой, обладающей симметрией, при которой длины связей C – N равны, а атомы водорода также лежат в одной плоскости со всей молекулой.

Детальные рентгенографические и нейтронографические исследования кристаллов селеномочевины, проведенные различными научными группами и описанные в [186], показали более сложное их строение. Было обнаружено, что кристаллы имеют гексагональную решетку с периодами  $a = 15.37 \pm 0.07 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.03 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , а элементарная ячейка кристалла состоит из 27 молекул, которые, связываясь друг с другом водородной связью через аминогруппу  $\text{NH}_2$  молекулы первого слоя и атом Se молекулы следующего слоя, образуют спиральные цепочки. Согласно квантово-химическим расчетам, приведенным в [187], связь между атомами Se соседних колонн имеет длину  $3.55 \text{ \AA}$ . Структура подобной элементарной решетки кристалла селеномочевины представлена на рисунке 1.4.

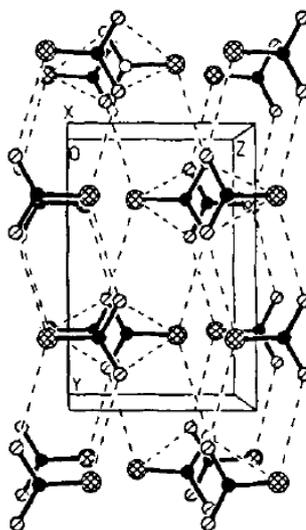
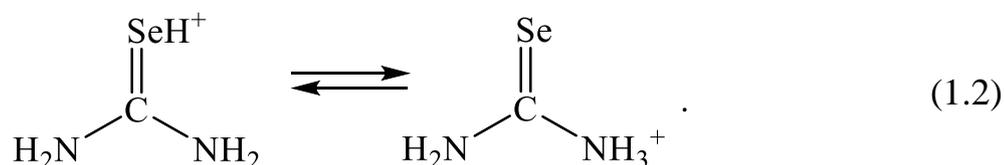


Рисунок 1.4 – Строение элементарной ячейки кристалла селеномочевины [186]

Подобное строение кристаллов способствует образованию в их структуре каналов, что приводит к формированию соединений включения или клатратов [183,186]. В нормальных (или классических) соединениях существует широко связанная решетка хозяина с водородной связью, которая содержит линейные, параллельные и непересекающиеся гексагональные каналы, в которых молекулы гостя плотно упакованы. Молекулы-хозяева почти копланарны со стенками гексагонального канала, а каналы упакованы в своеобразный сотовый вид. Молекулой “гостем” могут выступать углеводороды, анионы неорганических и органических кислот. Диаметры каналов тиомочевины и селеномочевины имеют практически одинаковый диаметр, 5.8 Å, но при этом селеномочевина обладает большей селективностью в выборе молекулы гостя в ее структуре.

#### 1.4.2. Химические свойства селеномочевины

Подобно тиомочевине, селеномочевина в растворе может существовать в виде двух равновесных таутомерных форм – селенонной и селенольной



Авторы работы [188] установили, что с увеличением диэлектрической постоянной растворителя для селеномочевины наблюдается повышение устойчивости селенонной формы, что означает превалирующее присутствие данного таутомера в водных растворах.

Процесс гидролитического разложения халькогенизаторов является одним из важных этапов гидрохимического осаждения, при котором в реакционный раствор высвобождается ион халькогена. Соколовой Т.П. [189] экспериментально было доказано, что процесс гидролиза селеномочевины обратим (1.3), и его продуктами являются селеноводород и цианамид



Величина показателя константы равновесия этого процесса, определенная расчетно-экспериментальным методом в системе “аммиачный комплекс цинка-селеномочевина” равна 26.76 при 298 К [190]; а значение, полученное в трилонатной системе свинца при 298 К, составило 27.37 [191]. В работе [192] определены температурные зависимости величины константы гидролиза селеномочевины. Знание констант гидролитического равновесия халькогенизатора необходимо при проведении предварительных термодинамических расчетов, позволяющих оценить условия осаждения халькогенидов металлов до начала проведения экспериментальных исследований [193].

При рассмотрении механизма гидрохимического осаждения селенидов металлов следует также учитывать возможность селеномочевины образовывать координационные соединения с солями металлов. Согласно данным обширного обзора, приведенного в [183], координация селеномочевинных комплексов всегда происходит через атом селена.

Однако не все металлы способны образовывать комплексы с молекулой  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ . Мочевина и ее производные имеют по четыре пары свободных неподеленных электронов, поэтому, согласно представлениям теории кислот и оснований, они должны являться сильными основаниями, т.е. обладать хорошими электронно-донорными свойствами. Но поскольку электроотрицательность в ряду  $\text{O} - \text{S} - \text{Se}$  падает, то основные свойства также ослабевают в ряду мочевины – тиомочевины – селеномочевины [188,194]. Поэтому из-за низкой способности гетероатома селена удерживать электроны при образовании ковалентной связи соли щелочных и щелочно-земельных металлов не образуют координационных соединений с селеномочевинной.

В связи с тем, что селеномочевина склонна использовать в своих комплексах чаще координационные связи и реже электроотрицательные, она способна образовывать прочные комплексы с солями переходных и тяжелых

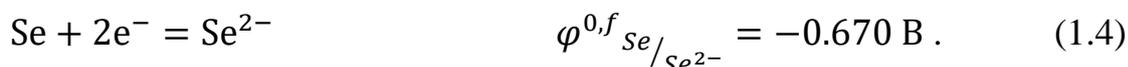
металлов. Устойчивость координационных соединений увеличивается от количества присоединенных молекул  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ , а также сильно зависит от анионной компоненты соли металла. В монографии [183] это было наглядно продемонстрировано на примере комплексов Co, Mn и Ni.

Хлыстуновой с соавторами [195-197] было доказано существование комплексных соединений селеномочевины с различными солями металлов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ . Большинство из полученных комплексов содержат 2 молекулы  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ , однако в концентрированных растворах могут образовываться более сложные соединения, содержащие несколько молекул, например,  $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ . Формирование комплексных соединений селеномочевины с некоторыми из перечисленных металлов также известно из работ [198-201]. В разбавленных растворах формируются в основном монокомплексы. В работе [202] спектрофотометрическим методом были определены константы устойчивости монокомплексов с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ . Наиболее прочным является комплекс селеномочевины с ионами висмута, для которого величина  $\lg\beta_1$  равна 2.58.

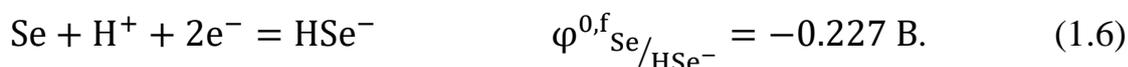
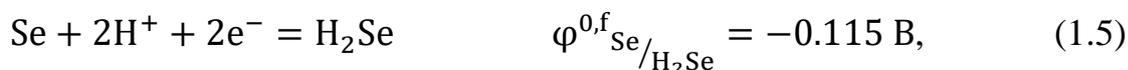
### 1.4.3. Окисление селеномочевины

Одной из отличительных особенностей селеномочевины, ограничивающей области ее применения, является высокая склонность к окислению, особенно в водных растворах. Авторы работы [185] связывают это с низким потенциалом ионизации молекулы селенокарбамида, который равен 5.11 эВ и с большой длиной связи  $\text{C}=\text{Se}$  (1.833 Å).

В результате гидролиза селеномочевины, протекающего по уравнению (1.3), в ее растворе всегда присутствует некоторое количество селеноводорода. Селенид-ион  $\text{Se}^{2-}$  обладает сильными восстановительными свойствами, в особенности в щелочной среде, окисление которого протекает по уравнению [203]



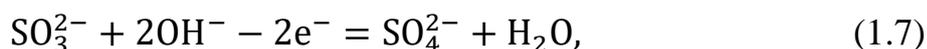
В кислой среде восстановительная способность селенид-иона снижается, на что указывает уменьшение величины окислительно-восстановительного потенциала, и реакция окисления протекает согласно уравнениям [203]



Moudgil R. с сотрудниками подробно изучили процесс окисления водных растворов селеномочевинны радикалами, образующимися в различных биохимических процессах [185,204-207]. Исследования, проведенные в диапазоне pH 1-7, показали активное действие радикалов  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{H}$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{ONOO}^-$  и  $\text{N}_3\cdot$ , а также галогенов на разложение селеномочевинны с образованием наночастиц селена. При этом механизм взаимодействия радикалов с молекулой халькогенизатора зависит от количества участвующих в полуреакции электронов. Схема, предложенная авторами в работе [206], приведена на рисунке 1.5. Следует отметить, что в работах не рассматривалось взаимодействие селеномочевинны с кислородом воздуха, а также не были предложены какие-либо способы ингибирования процесса окисления. Образование подобных радикалов маловероятно в процессе гидрохимического осаждения селенидов металлов.

В литературе описано несколько способов повышения устойчивости водных растворов селеномочевинны. Одним из них является приготовление растворов халькогенизатора в атмосфере аргона, либо азота [151,164]. В работе [99] раствор селеномочевинны готовили в среде 2-метоксиэтанола при охлаждении до  $-5^\circ\text{C}$ . Некоторые исследователи для синтеза квантовых точек используют растворы селенизатора малых концентраций, порядка 0.1-0.5 ммоль/л, приготовленных в среде неполярных органических растворителей, таких как олеиламин [171], н-октиламин [208], диметилформамид [209] и проч.



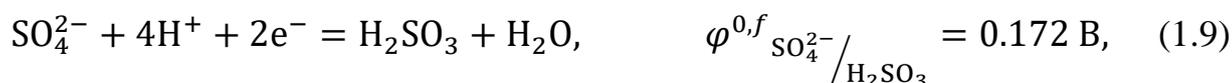


окислительно-восстановительный (ОВ) потенциал для которой запишется в виде

$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = -0.93 \text{ В} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}][\text{OH}^-]^2}. \quad (1.8)$$

Из уравнения (1.7) видно, что ОВ потенциал сульфита натрия находится в зависимости от концентраций ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  и от щелочности среды. Во времени соотношение  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{SO}_3^{2-}]$  будет расти при сопутствующем снижении восстановительных свойств  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

В кислой среде преобладающей формой сернистой кислоты является гидросульфит-ион  $\text{HSO}_3^-$ , для которого в концентрированных растворах, в том числе в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , возможна изомеризация, а также образование пиросульфит-иона  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  [210]. Окислительно-восстановительный потенциал реакции окисления сульфита натрия в кислой среде имеет вид



а уравнение определения ОВ потенциала можно определить из выражения [203]

$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3} = 0.172 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}. \quad (1.10)$$

Анализируя уравнение (1.9), можно сделать вывод о том, что с увеличением кислотности среды восстановительные свойства сульфита натрия сильно снижаются.

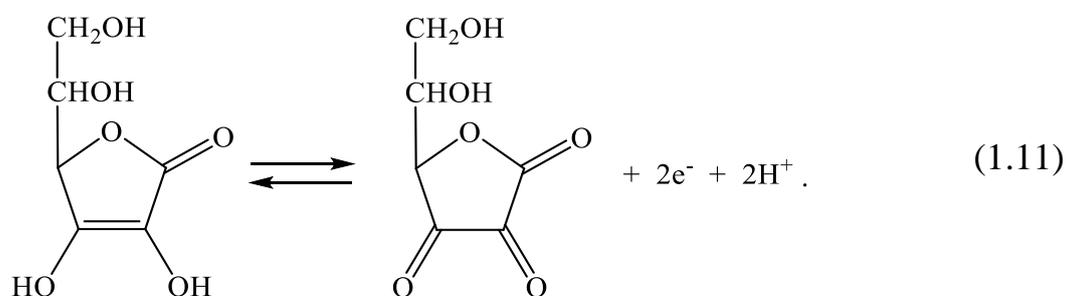
Несмотря на то, что сульфит натрия проявляет высокие восстановительные свойства в щелочной и нейтральной средах, использование его в составе реакционных ванн для гидрохимического осаждения селенидов металлов связано с определенными ограничениями. Известно, что с одними металлами  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  образует прочные комплексы, например, с ионами  $\text{Ag}^+$  [211], а с другими – малорастворимые соединения, которые могут входить в состав синтезируемых

полупроводниковых соединений [153,212]. Поэтому актуальными являются исследования устойчивости водных растворов селеномочевины в присутствии сульфита натрия с целью определения его минимального содержания, при котором обеспечивается достаточно длительное ингибирование процесса окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха.

Перспективным ингибитором окисления водных растворов селеномочевины является аскорбиновая кислота. Высокие восстановительные свойства аскорбиновой кислоты определяют ее важнейшую роль в различных биохимических процессах [213-216], а также в химическом синтезе наночастиц золота, меди и серебра [10-12]. Известен метод аскорбинометрии в аналитической химии, основанный на титриметрическом определении окислителей в пробе воды [217].

В работах [218,219] нами изучена кинетика осаждения пленок PbSe в цитратно-аммиачной реакционной системе в присутствии аскорбиновой кислоты в качестве антиоксиданта. Результаты исследований показали более сильное ингибирующее действие аскорбиновой кислоты на процесс окисления селеномочевины во время синтеза по сравнению с сульфитом натрия.

В щелочной и нейтральной средах аскорбиновая кислота проявляет сильные восстановительные свойства, а в кислой среде восстановительные свойства выражены значительно слабее. Реакцию окисления L-аскорбиновой кислоты до L-дегидроаскорбиновой кислоты в общем виде можно записать следующим образом



На самом деле окисление аскорбиновой кислоты в водных растворах имеет более сложный вид, чем по реакции (1.11). Связано это с тем, что на любой

окислительно-восстановительный процесс с участием L-аскорбиновой кислоты влияет перенос протонов, поскольку сама L-аскорбиновая кислота, ее свободный радикал, образующийся в результате потери одного электрона, и L-дегидроаскорбиновая кислота обладают кислотно-основными свойствами, которые можно представить в виде следующих уравнений [220]



Образуемые согласно уравнениям (1.12-1.15) диссоциированные формы L-аскорбиновой кислоты в окислительно-восстановительных процессах ведут себя по сведениям [220,221] по-разному в зависимости от количества участвующих в реакции атомов водорода:



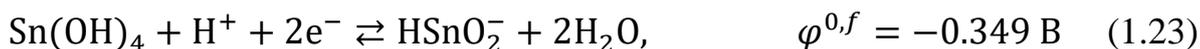
Это необходимо учитывать при использовании аскорбиновой кислоты в гидрохимическом осаждении селенидов металлов для обеспечения устойчивости селеномочевины в реакционной смеси.

Еще одним перспективным антиоксидантом является хлорид олова  $\text{SnCl}_2$ , который относится к сильным восстановителям [203]. Однако о его применении в качестве ингибитора процесса окисления водного раствора селеномочевины известно лишь из публикации [9].

В кислой среде реакция окисления ионов олова  $\text{Sn}^{2+}$  протекает по реакции



В щелочной среде образуются прочные гидроксокомплексы олова, поскольку соли этого металла подвержены гидролизу. В слабощелочных растворах окислительно-восстановительные процессы с участием  $\text{SnCl}_2$  проходят по реакции



а в сильно-щелочной среде



Известно, что с селеномочевинной хлорид олова (II) образует комплексное соединение, состав которого соответствует формуле  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{CSeN}_2\text{H}_4$ . Однако сведения о константе устойчивости этого комплекса отсутствуют.

В современных химических процессах в качестве восстановителей также широко используются гидросиламин солянокислый  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и гидразин-гидрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Гидросиламин иногда встречается в составе реакционных смесей для гидрохимического осаждения халькогенидов различных металлов в качестве восстановителя [222,223], а также в различных технологических процессах [224,225]. Его восстановительные свойства проявляются преимущественно в щелочной среде, в которой в зависимости от условий могут образовываться различные соединения, такие как аммиак  $\text{NH}_3$  или закись азота  $\text{N}_2\text{O}$  [203].

Стоит отметить, что гидразин-гидрат не уступает по восстановительной силе рассмотренным выше соединениям, его восстановительные свойства вызваны непрочностью связи N–N, а также аномальной степенью окисления атомов азота  $\text{N}^{2-}$  [226]. Из литературы известно о применении гидразин-гидрата в качестве восстановительного агента для таких селенизаторов, как селеносульфат натрия  $\text{NaSeSO}_3$  при осаждении тонких пленок селенида свинца методом SILAR

[108] и тетрахлорида селена  $\text{SeCl}_4$  при гидротермальном синтезе наночастиц  $\text{PbSe}$  [227].

### **Постановка цели и задач диссертационной работы**

Как показал анализ научной литературы, несмотря на обилие существующих и экспериментально используемых методов (магнетронное распыление, термическое осаждение в вакууме, SILAR, электрохимическое и гидрохимическое осаждение и прочие), проблема получения  $\text{PbSe}$  в тонкопленочном состоянии с требуемыми функциональными свойствами не решена и остается актуальной. Среди известных методов получения селенидов металлов наиболее перспективным, на наш взгляд, является метод гидрохимического осаждения, не требующий дорогостоящего оборудования, высоких давлений и температур.

Однако, следует учитывать, что свойства полупроводниковых материалов весьма чувствительны к их составу и структуре, которые в значительной степени определяются методом синтеза. Несмотря на то, что технология гидрохимического осаждения является достаточно изученной, до сих пор остается без внимания поведение водных растворов халькогенизатора селеномочевины и процесс ее окисления кислородом воздуха.

Анализ публикаций свидетельствует об ограниченности и неоднозначности сведений в вопросах обеспечения устойчивости селеномочевины и выбора ингибиторов процесса ее окисления при гидрохимическом осаждении селенидов металлов. Что касается влияния ингибиторов на состав, структуру и свойства селенида свинца, исследователями даже не рассматривается.

С учетом отмеченного, целью настоящей работы является установление физико-химических закономерностей и технологических условий гидрохимического осаждения высокочувствительных пленок селенида свинца с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов различной

природы, выяснение их влияния на состав, кристалло-структурные, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику и исследовать устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в присутствии различных ингибиторов в зависимости от состава среды.

2. Исследовать кинетические особенности зарождения и образования твердой фазы PbSe с определением константы скорости и энергии активации процесса в присутствии антиоксидантов различной природы.

3. Исследовать влияние добавки веществ с различной антиоксидантной активностью в реакционную смесь на морфологию, гранулометрический и химический состав, кристаллическую структуру пленок PbSe, в том числе легированных йодом при их получении гидрохимическим осаждением.

4. Установить физико-химические закономерности и технологические условия гидрохимического синтеза высокочувствительных к ИК-излучению легированных йодом пленок селенида свинца (обозначим PbSe(I)) с выбором наиболее перспективного антиоксиданта селеномочевины и установлением оптимального режима термосенсибилизации слоев.

## ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

### 2.1. Используемые реактивы и материалы

Для исследования устойчивости водных растворов селеномочевины и синтеза тонких пленок селенида свинца использовали следующие реактивы:

- свинец ацетат  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (хч) ГОСТ 1027-67;
- селеномочевина  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$  (осч) ТУ-09-4933-80;
- этилендиамин  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  99% водн. раствор (чда) ТУ 6-09-10-645-77;
- ацетат аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  (хч) ГОСТ 3117-78;
- йодид аммония  $\text{NH}_4\text{I}$  (хч) ГОСТ 3764-75;
- сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (хч) ГОСТ 5644-75;
- аскорбиновая кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (чда) ГОСТ 24556-89;
- гидроксилламин солянокислый  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (чда) ГОСТ 5456-65;
- гидразин-гидрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (чда) ГОСТ 19503-88;
- олова хлорид (II) 2-водное  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (чда) ГОСТ 36-68;
- соляная кислота  $\text{HCl}$  (хч) ГОСТ 3118-77;
- уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (хч) ГОСТ 19814-74;
- азотная кислота  $\text{HNO}_3$  (хч) ГОСТ 4461-77;
- серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (хч) ГОСТ 2184-2013;
- гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  (хч) ГОСТ 5644-75;
- аммиак, 25% водный раствор  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (хч) ГОСТ 3760-70;
- соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты (трилон Б) (чда) ГОСТ 10652-73;
- сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4$  (чда) ГОСТ 4174-77;
- эриохром черный Т (чда) ТУ 6-09-1760-72;
- бихромат калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (хч) ГОСТ 2652-78;
- плавиковая кислота  $\text{HF}$  (осч) ГОСТ 10484-78;
- магний оксид  $\text{MgO}$  (ч) ГОСТ 4526-75.

Приготовление реакционных смесей осуществляли с использованием 1 М раствора ацетата свинца, 8 М раствора ацетата аммония, 4.5 М раствора этилендиамина, 0.1 М раствора йодида аммония, 0.01 М раствора антиоксиданта (сульфита натрия, аскорбиновой кислоты, хлорида олова), 0.05 М раствора селеномочевины. Растворы селеномочевины и антиоксидантов готовили непосредственно перед синтезом.

Исходные растворы реагентов готовили на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709–72. Контроль pH растворов проводили с использованием pH-метра “Эксперт-pH”, точность измерения которого  $\pm 0.01$  ед.

В качестве подложек для гидрохимического осаждения пленок PbSe использовали ситалловые пластины марки СТ-50-1 размером 30×24 мм и толщиной 0.6 мм, а также стекло размером 25×25 мм.

## **2.2. Исследование процесса окисления водных растворов селеномочевины**

Объектами исследования являлись свежеприготовленные водные 0.001-0.1 М растворы селеномочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ . Их устойчивость к окислению с образованием коллоидной формы селена оценивали по изменению оптической плотности раствора с толщиной рабочего слоя 1 см в кварцевых кюветах. Исследование проводили на длине волны 600 нм при температуре 298 К с использованием спектрофотометра UNIKO-2804. Погрешность измерения оптической плотности не превышает 1%.

Влияние pH на устойчивость растворов селеномочевины в кислых средах оценивали в присутствии различных кислот: соляной HCl, азотной HNO<sub>3</sub>, серной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, уксусной CH<sub>3</sub>COOH, а в щелочных – при добавке едкого натра NaOH, аммиака NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, этилендиамина H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.

В качестве антиоксидантов процесса окисления водного раствора селеномочевины использовали водные растворы сульфита натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, аскорбиновой кислоты C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, гидроксилamina солянокислого NH<sub>2</sub>OH·HCl, гидразин-гидрата N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, хлорида олова SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Концентрации рабочих

растворов антиоксидантов составляли от 0.0005 до 0.01 М, селеномочевины – 0.05 М. Растворы готовили непосредственно перед исследованием.

## **2.3. Методика гидрохимического осаждения тонких пленок селенида свинца**

### **2.3.1. Подготовка поверхности подложки**

Процесс подготовки поверхности подложки из ситалла или стекла осуществляли в несколько этапов. Вначале производили механическую очистку пастой из MgO, в результате которой с поверхности удалялись различные загрязнения. Критерием качественной очистки служило смачивание поверхности рабочей стороны подложки. Тщательно промытую подложку помещали во фторопластовый держатель и погружали в дистиллированную воду.

Следующим этапом являлось химическое травление подложки водным раствором плавиковой кислоты HF, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:20. Подложки выдерживали в течение 20 с, а затем также тщательно промывали теплой дистиллированной водой.

Заключительной стадией обработки служило химическое обезжиривание в горячем растворе хромовой смеси (~343 К), длительность которого составила 20 мин. Подложки затем тщательно промывали и до начала синтеза хранили в стакане с дистиллированной водой комнатной температуры. Процесс химического обезжиривания способствует достижению хорошей адгезии осаждаемых пленок к подложке во время синтеза.

### **2.3.2. Приготовление реакционной смеси для осаждения пленок PbSe**

Гидрохимическое осаждения пленок селенида свинца осуществляли из этилендиамин-ацетатной реакционной системы, которая была разработана на кафедре физической и коллоидной химии и зарекомендовала себя как наиболее перспективная с точки зрения синтеза высокофункциональных слоев.

Синтез проводили в реакторах из молибденового стекла объемом 50 мл. Для получения воспроизводимых результатов во всех экспериментах придерживались строго установленного порядка приготовления реакционной смеси, т.е. сливания реагентов. Вначале в реактор вводили рассчитанное количество соли свинца  $Pb(CH_3COO)_2$ , комплексообразующего агента – ацетата аммония  $NH_4CH_3COO$  и этилендиамина  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ , который выполнял роль регулятора щелочности среды. В некоторых экспериментах для повышения фоточувствительных свойств пленки селенида свинца использовали йодид аммония  $NH_4I$ , который непосредственно добавляли в реакционную смесь. Отдельно в водном растворе антиоксиданта растворяли навеску селеномочевины, которую затем вводили в реактор, и тщательно перемешивали.

Предварительно обезжиренную подложку устанавливали под углом  $15-20^\circ$  во фторопластовый держатель рабочей поверхностью вниз и помещали в реактор с реакционной смесью. Такое расположение препятствовало накоплению осадка на поверхности осаждаемой пленки и позволяло получать более однородные слои.

Продолжительность процесса осаждения составляла 90 минут при температуре 308 К. Для поддержания постоянной температуры синтеза использовали жидкостной термостат «ТС-ТБ-10», точность поддержания температуры в котором составляет  $\pm 0.1$  К.

После окончания процесса гидрохимического осаждения синтезированные пленки вынимали из реактора, тщательно промывали теплой дистиллированной водой ( $\sim 300$  К), протирали влажным ватным тампоном для удаления осадка с поверхности подложки, еще раз промывали водой, далее пленку селенида свинца сушили фильтровальной бумагой и помещали в эксикатор.

#### **2.4. Кинетические исследования образования твердой фазы PbSe**

Процесс образования твердой фазы PbSe контролировали по изменению концентрации соли свинца в реакционной смеси, содержащей 0.085 моль/л  $Pb(CH_3COO)_2$ , 0.19 моль/л  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ , 1.72 моль/л  $NH_4CH_3COO$ , 0.05 моль/л

$N_2H_4CSe$ . Концентрацию ингибитора (антиоксиданта) процесса окисления селеномочевины кислородом воздуха варьировали от 0 до 0.005 моль/л. Роль антиоксиданта выполняли  $Na_2SO_3$ ,  $C_6H_8O_6$ ,  $SnCl_2$ , смесь  $Na_2SO_3+C_6H_8O_6$ . Кинетические исследования проводили в интервале температур 298-328 К.

Концентрацию соли свинца определяли методом обратного трилонометрического титрования, основанного на образовании прочных комплексных соединений трилона Б с ионами свинца [228].

Для исследования кинетики превращения соли металла в селенид через определенные промежутки времени брали пробу из реакционной смеси объемом 2 мл, помещали ее в коническую колбу на 250 мл, в которую предварительно было добавлено 10 мл трилона Б, 10 мл аммиачно-нитратного буферного раствора (рН=10) и индикатор эриохром черный Т, затем проводили титрование сульфатом цинка.

Расчет концентрации соли свинца проводили по формуле

$$C_{Pb^{2+}} = \frac{C_{TrB}V_{TrB} - C_{ZnSO_4}V_{ZnSO_4}}{V_{пробы}}, \quad (2.1)$$

где  $C_{TrB}$ ,  $C_{ZnSO_4}$  – концентрации использовавшихся для титрования растворов трилона Б и сульфата цинка, соответственно, моль/л;  $V_{TrB}$ ,  $V_{ZnSO_4}$ ,  $V_{пробы}$  – объемы трилона Б, сульфата цинка и пробы, взятой на анализ, соответственно, мл.

## **2.5. Метод динамического рассеяния света для исследования кинетики роста частиц в процессе образования PbSe**

Измерение размеров частиц, образующихся в растворе в процессе гидрохимического осаждения селенида свинца, исследовали методом динамического рассеяния света. Метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц, находящихся в растворе, который определяли путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного

света. Установленное значение коэффициента диффузии позволило определить радиус наночастиц по формуле Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (2.2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии частиц,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – сдвиговая вязкость среды,  $R$  – радиус частицы.

Эксперимент проводили по следующей методике: в реактор добавляли все необходимые компоненты для осаждения селенида свинца, которые описаны выше в п.2.3.2. Затем в определенный момент времени при помощи пипетки отбиралась проба ~1 мл и прибавлялась к раствору стабилизатора. Стабилизатор на основе трилона Б прекращает химическую реакцию и рост коллоидных частиц в растворе. Подготовленный образец переносили в кювету объемом 3 мл для проведения измерений.

Измерение размера частиц проводили при помощи анализатора серии Photocor Compact. Обработку результатов измерений проводили с использованием программы DynaLS 2.8.3, которая вычисляет коэффициент диффузии и размер частиц в исследуемом растворе посредством обработки корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Суспензия частиц облучалась гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм. Детектор рассеянного излучения располагался под углом  $173^\circ$ . Типичная погрешность измерения составляет 1%.

## **2.6. Исследование толщины, морфологии, состава, и структуры пленок PbSe**

### **2.6.1. Определение толщины тонких пленок**

Толщину тонких пленок определяли при помощи микроинтерферометра Линника МИИ-4М по величине смещения интерференционных полос с точностью измерения, равной 22%. Интерференционная картина образуется при взаимодействии световых пучков, отраженных от поверхности, частично покрытой исследуемым слоем, и эталонного зеркала. Для определения толщины

по смещению полос интерферометра измеряли интервалы между полосами  $N_1$  и  $N_2$ , а также  $N_3$  и  $N_4$  (рисунок 2.1).

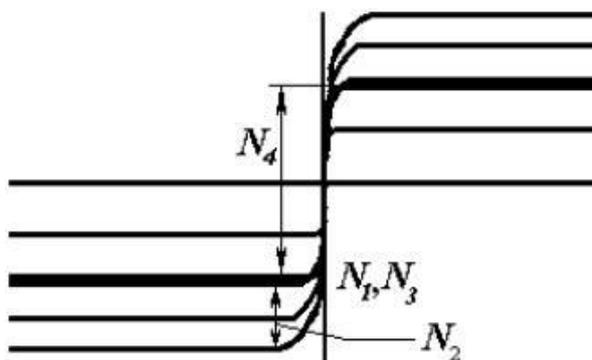


Рисунок 2.1 – Изображение поля зрения микроинтерферометра МИИ-4

Расчет толщины синтезированных образцов проводился по формуле [229]

$$d = \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1} \cdot \frac{\lambda}{2}, \quad (2.3)$$

где  $d$  – толщина пленки, нм;  $\lambda$  – длина волны падающего света, которая для белого света равна 540 нм;  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  – выраженные в относительных долях положения центральных линий интерференции.

### 2.6.2. Растровая электронная микроскопия

Исследование структурно-морфологических характеристик и элементного состава осаждаемых пленок селенида свинца проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 15 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа EDS Inca Energy 250. Погрешность определения содержания элементов в составе пленок составляла около 10%.

Определение размера частиц, формирующих поверхность пленок PbSe, производили с применением программы Measure и графического редактора Origin, в котором осуществляли оформление результатов измерений.

### 2.6.3. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическую структуру и фазовый состав свежесоздаваемых и термообработанных тонких 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  $15^\circ$  до  $100^\circ$  в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$  и временем накопления сигнала в точке 7.2 сек.

Расшифровку рентгенограмм и определение параметров кристаллической структуры пленок проводили при помощи программного обеспечения FullProf и Match! 2, с использованием картотеки базы данных COD (Crystallography Open Database).

### 2.6.4. Атомно-силовая микроскопия

Топографию образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии с применением сканирующего зондового микроскопа NteGRA Prima ("НТ-МДТ", Зеленоград, Москва, Россия). Съёмку вели по контактной методике сканирования, с использованием кантилевера CSG01-A (жёсткость 0.003 – 0.13 Н/м, радиус закругления острия менее 10 нм).

## 2.7. Методика термического отжига тонких пленок

Термическая обработка синтезированных пленок проводилась на воздухе в муфельной печи типа ПМ–1.0–7. Отжиг пленок осуществлялся в температурном диапазоне 633–683 К. Точность поддержания температуры в зоне размещения слоев составляла  $\pm 2$  К.

Методика термообработки заключалась в нагреве слоев до рабочей температуры, выключении нагрева и последующем медленном остывании пленок

в печи. Исходя из температурной инерции печи, средний темп ее нагрева составлял около 11 град/мин, а средний темп остывания – 1.2–1.3 град/мин в начальный период со снижением его до 0.7–0.5 град/мин в дальнейшем. Время выхода на рабочую температуру составляло ~30 мин, а процесса остывания 8-10 часов (рисунок 2.2).

## 2.8. Измерения фотоэлектрических свойств отожженных пленок PbSe

Измерение фотоэлектрических характеристик синтезированных пленок (темновое сопротивление, вольтовая чувствительность и напряжение шумов) проводили в соответствии с ГОСТ 17782–79 на установке К.54.410 (производство завода «Кварц», г. Черновцы).

Темновое сопротивление  $R_T$  определяет практическую реализуемость фоточувствительного материала в фоторезистивных приборах.

Вольтовая чувствительность  $U_S$  – измеренный сигнал фотоотклика, выраженный в падении напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении измерительного стенда при заданной частоте модуляции лучистого потока. На основании измеренных величин фотоотклика рассчитывали вольт-ваттную чувствительность  $S_U$ , которая определяется как отношение сигнала фотоответа к величине потока излучения, падающего на чувствительную площадку фотоприемного элемента.

Под шумами  $N$  понимают хаотичные сигналы переменной амплитуды и частоты, которые возникают в цепи приемника. Уровень шума характеризует возможность приемника регистрировать слабые сигналы.

Источником ИК-излучения в установке является АЧТ, температура которого поддерживалась на уровне 573 К. Эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительный элемент, составляла  $1 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. Частоту модуляции излучения устанавливали на уровне 800 Гц. Напряжение смещения  $U_{см}$ , подаваемого на электрическую цепь, варьировали в диапазоне 24-50 В.

Погрешность измерения темнового сопротивления составляет  $\pm 5\%$ , вольтовой чувствительности –  $\pm 7\%$ , напряжения шумов –  $\pm 7\%$ .

Имеющийся блок нагрузочных сопротивлений позволяет устанавливать величину этого параметра от 10 до 1750 кОм. Исследуемый образец закрепляли в специальной кассете с помощью прижимных контактов. Чувствительный элемент подключали к усилителю сигнала параллельно нагрузочному сопротивлению, которое подбирали равным его темновому сопротивлению.

Для проведения фотоэлектрических измерений заранее были изготовлены сенсорные элементы размером 10×5 мм. На пленки методом электрохимического осаждения наносили омические никелевые контакты. Раствор электролита, в котором осуществляли осаждение контактных площадок, имел следующий состав: 300 г/л –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 20 г/л –  $\text{NaCl}$ ; 30 г/л –  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 70 г/л – глицерина. Плотность тока устанавливали на уровне 1.0 – 1.5 А/дм<sup>2</sup>, длительность процесса ~1 мин. Контакты наносили таким образом, чтобы размер чувствительной площадки составлял 5×5 мм и 2×2 мм.

Температурные исследования электропроводности, сопротивления, вольт-ваттной чувствительности и шумов пленок селенида свинца проводили в вакууме с остаточным давлением 0.1 Па в интервале температур 213-333 К. Охлаждение чувствительных элементов размером 8×2 мм осуществляли с помощью термоэлектрического микроохлаждителя, работающего на эффекте Пельтье. Погрешность измерения низкотемпературных характеристик не превышает  $\pm 13\%$ .

## 2.9. Оптические измерения

Измерение спектров отражения ( $R$ ) пленок  $\text{PbSe}$ , синтезированных в присутствии различных антиоксидантов на стеклянные пластины, проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (Япония), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Съемку спектральных характеристик проводили относительно воздуха в диапазоне длин волн 300-2700 нм с шагом 2 нм.

Измерение спектров пропускания ( $T$ ) проводили на спектрофотометре СФ-256 БИК в интервале длин волн 300-2500 нм с шагом 1 нм.

Полученные зависимости использовались для вычисления коэффициента поглощения пленок, которое проводили по формуле [230]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T}, \quad (2.4)$$

где  $d$  – толщина поглощающего слоя (толщина пленки).

Из соотношения Бардина вблизи края поглощения коэффициент поглощения материала  $\alpha$  связан с энергией падающих на него фотонов  $h\nu$  следующим уравнением

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2.5)$$

где  $h\nu$  – энергия фотонов,  $A$  – коэффициент, зависящий от пропускающей способности пленки и ее толщины,  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны,  $n$  – показатель степени, равный 0.5 для прямозонного полупроводника и 2 для непрямозонного.

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНОМОЧЕВИНЫ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, посвященный гидрохимическому осаждению тонких пленок селенида свинца и твердых растворов на его основе. В качестве халькогенизатора в этом процессе чаще всего используют селеномочевину  $N_2H_4CSe$  [4-6], поскольку именно этот халькогенизатор обеспечивает наиболее высокие фотоэлектрические характеристики полупроводниковых соединений. Но, несмотря на широкое использование многими исследователями селеномочевины, существуют проблемы, с которыми приходится сталкиваться при синтезе тонкопленочных селенидов металлов и твердых растворов на их основе.

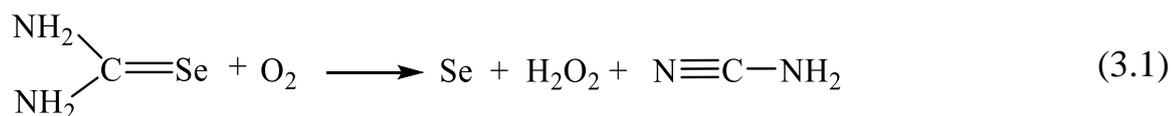
Известно, что водные растворы селеномочевины в присутствии кислорода воздуха подвергаются окислению. Образующиеся в результате этого процесса коллоидные частицы селена Se выступают дополнительными центрами нуклеации в реакционном объеме, что ускоряет процесс окисления халькогенизатора, снижая его концентрацию в реакторе, а, следовательно, и толщину синтезируемых пленок. К тому же частицы халькогена способны неконтролируемо входить в состав синтезируемых селенидов металлов, что негативно отражается на их оптических и электрофизических свойствах. Понимание поведения каждого компонента в реакционном объеме, в частности селеномочевины, позволяет прогнозировать результаты синтеза полупроводниковых материалов и добиваться воспроизводимости их свойств, что является одной из главных задач. Однако, как показал анализ литературы, существующих сведений о химических свойствах селеномочевины недостаточно для полного понимания химизма ее взаимодействия с солями металлов.

В связи с этим, в настоящей работе проведено комплексное исследование особенностей окисления селеномочевины кислородом воздуха как в кислых, так и

щелочных средах, а также поиск новых эффективных ингибиторов этого процесса.

### 3.1. Исследование окисления водных растворов селеномочевины кислородом воздуха

Вода и водные растворы, как известно, являются активными участниками окислительно-восстановительных процессов. Для водных растворов, находящихся в контакте с атмосферным воздухом, в качестве потенциалопределяющего компонента главную роль играет растворенный кислород. Поэтому процесс окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха, протекающий с участием двух электронов, можно описать реакцией



Поскольку селен в рассматриваемой реакции образует в растворе коллоидную фазу, то реакция (3.1) по своей сути является гетерогенной. Образование устойчивого продукта будет резко снижать количество халькогенизатора, участвующего в процессе селенизации соли металла. Поэтому особый интерес представляло установление длительности процесса полного окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха, а также оценка временного промежутка, в течение которого халькогенизатор может участвовать в гидрохимических превращениях соли металла в селенид.

Для этой цели методом спектрофотометрии были получены кинетические зависимости изменения оптической плотности водных растворов селеномочевины в процессе её окисления. На рисунке 3.1 приведены результаты оптических измерений при следующих концентрациях халькогенизатора, моль/л: 0.001 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4).

Явно выраженная S-образная форма кинетических кривых говорит о наличии индукционного периода окисления, длительность которого составляет

около 2-х минут. Далее наблюдается резкое повышение оптической плотности раствора, связанное с увеличением в нем содержания коллоидного селена. Для раствора с минимальной концентрацией халькогенизатора 0.001 моль/л характерно самое медленное протекание процесса (кривая 1). С увеличением содержания селеномочевины скорость ее окисления в водном растворе значительно повышается. При этом наблюдаемое отклонение кривой (2) от параллельности с кривыми (3-4), начинающееся с 3-ей минуты, указывает на то, что скорость образования элементарного селена при концентрации  $N_2H_4CSe$  0.01 моль/л уменьшается. Следует обратить внимание на тот факт, что кинетические кривые (3) и (4) окисления селеномочевины расположены параллельно друг другу. Это свидетельствует о том, что скорость процесса существенно не изменяется при использовании водных растворов халькогенизатора в интервале концентраций 0.05–0.1 моль/л.

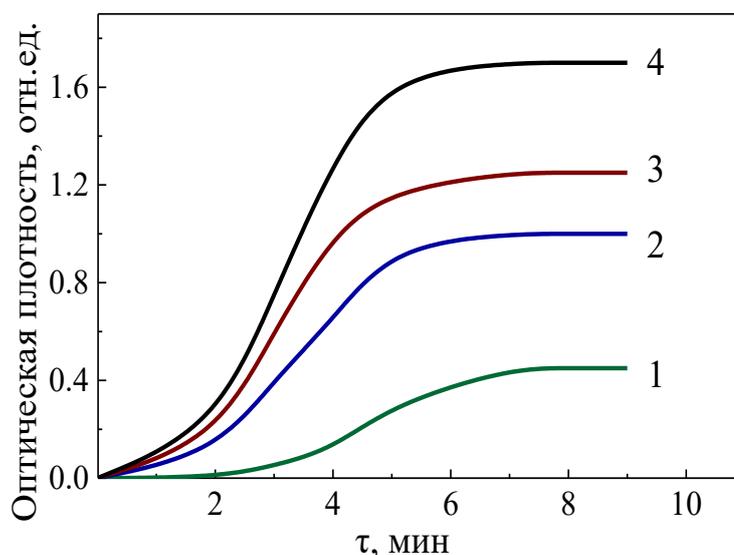


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые процесса окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха при ее исходной концентрации в растворе, моль/л: 0.001 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4).

Визуальное наблюдение за окислением водных растворов селеномочевины показало, что процесс начинается на границе раздела фаз воздух – раствор. Очевидно, что по мере образования коллоидного селена его частицы

объединяются друг с другом и при достижении определенного размера начинают седиментировать в объеме раствора. Как видно из реакции (3.1), процесс окисления водного раствора селеномочевины сопровождается образованием пероксида водорода  $H_2O_2$ , также являющегося сильным окислителем и способствующего интенсификации этого процесса.

По истечении некоторого времени оптическая плотность исследуемых растворов начинает снижаться, что связано с коагуляцией частиц селена и осаждением его в виде осадка.

### **3.2. Исследование устойчивости селеномочевины в щелочных и кислых средах**

Поскольку составы реакционных растворов при гидрохимическом осаждении могут сильно отличаться в зависимости от природы осаждаемого селенида металла, целесообразно было проверить влияние различных средообразующих агентов на процесс окисления селеномочевины. Исследования проводили как в щелочных, так и кислых средах, создаваемых различными щелочами и кислотами. Длительность периода устойчивости растворов селеномочевины в данном случае также оценивали спектрофотометрическим методом до момента начала увеличения оптической плотности растворов в результате начала окисления халькогенизатора и выделения коллоидного селена.

В настоящей работе методом спектрофотометрии исследована устойчивость водных растворов селеномочевины в присутствии оснований – гидроксида натрия  $NaOH$ , водного раствора аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ , этилендиамина  $H_2NCH_2CH_2NH_2$  (En), и кислот – соляной  $HCl$ , азотной  $HNO_3$ , серной  $H_2SO_4$  и уксусной  $CH_3COOH$ . Концентрацию реагентов, обеспечивающих рН раствора, варьировали в пределах  $10^{-3} - 10^{-1}$  моль/л. Аналогично приведенным выше исследованиям по началу изменения оптической плотности, соответствующей появлению красно-оранжевой окраски раствора селеномочевины вследствие образования элементарного селена, регистрировали момент начала процесса окисления.

Результаты этих исследований приведены на рисунке 3.2 в виде зависимости длительности индукционного периода окисления от величины рН среды, создаваемой тем или иным средообразующим агентом.

В нейтральной среде устойчивость окислению водных растворов селеномочевины значительно повышается (рисунок 3.2 *а*), причем для каждого из используемых оснований существует определенный диапазон рН, в котором наблюдается максимальная устойчивость халькогенизатора. Так в присутствии NaOH длительность периода индукции 90 мин наблюдается при рН = 6.5. Слабые основания (водный раствор аммиака и этилендиамина), обладающие меньшей величиной гидролитической диссоциации, обеспечивают устойчивость селеномочевины в течение 100 и 95 мин в слабощелочной среде (рН = 7.8 и 8.5 соответственно).

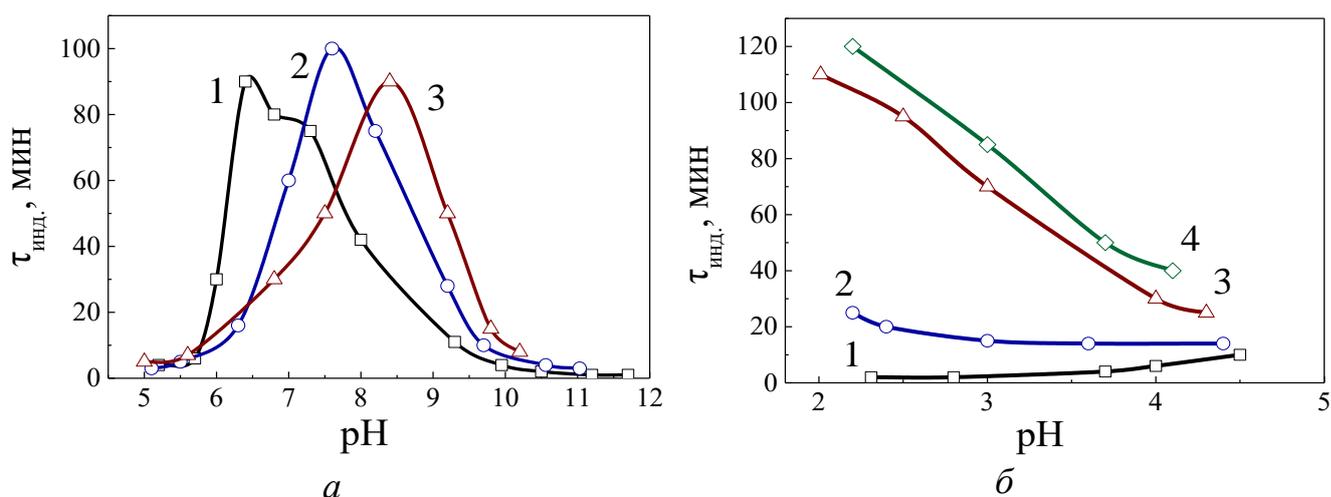


Рисунок 3.2 – Зависимость индукционного периода окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха от рН среды:

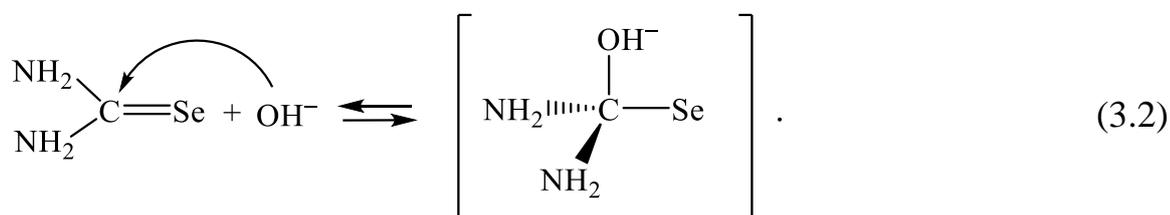
*а* – в щелочной среде, создаваемой: NaOH (1),  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2), En (3);

*б* – в кислой среде, создаваемой: HCl (1),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2),  $\text{HNO}_3$  (3),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4).

При величине рН раствора выше 11.0 окисление водного раствора селеномочевины кислородом воздуха заметно ускоряется, о чем свидетельствуют визуальные наблюдения. Зарегистрировать изменение оптической плотности исследуемых растворов из-за высокой скорости процесса не представляется

возможным: сразу после введения щелочных агентов водный раствор халькогенизатора мгновенно краснеет. Причем высокая скорость окисления характерна для водных растворов селеномочевины при введении в них любого из исследуемых оснований. Через ~13 мин. в водном растворе селеномочевины независимо от природы щелочи образовывается устойчивый золь коллоидного селена.

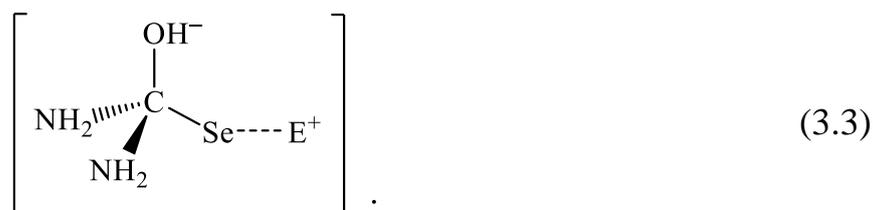
Экспериментально установленное разложение селеномочевины в присутствии гидроксид-иона  $\text{OH}^-$  можно представить с позиций нуклеофильного присоединения Nu. Молекула селеномочевины имеет небольшой положительный заряд у ненасыщенного атома углерода, поэтому нуклеофилы атакуют молекулу именно по этому атому, в результате чего нарушается  $\pi$ -система ее центрального фрагмента, т.е. расстраивается плоская координация структуры молекулы, и образуется  $sp^3$ -гибридизованный атом углерода в тетраэдрической координации. Образуется интермедиат, содержащий одновременно  $\text{OH}$ -группу и замещаемый атом халькогена. После этого происходит разрыв связи  $\text{C}=\text{Se}$  и отщепление замещаемой группы, в нашем случае селенид-иона  $\text{Se}^{2-}$ . Такая последовательность реализуется за счет способности ненасыщенного атома углерода отдавать пару электронов селену и таким образом сохранять вокруг себя октет электронов. Подобный механизм нуклеофильного замещения селеномочевины проходит по реакции



Необходимо отметить, что при равных величинах pH, характеризующих одинаковую концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов в исследуемых растворах, наблюдается различное влияние щелочных агентов на индукционный период окисления водных растворов селеномочевины, что может быть обусловлено дополнительным действием их катионных составляющих (рисунок 3.2 а).

Экспериментально установлено, что способность интенсифицировать процесс окисления селеномочевины уменьшается в ряду  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  ( $\text{EnH}^+$ ) за счет снижения их электрофильных свойств.

При атаке гидроксил-иона  $\text{OH}^-$  по атому углерода одновременно происходит электрофильное присоединение  $\text{E}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ ) к атому селена, обладающему избыточным отрицательным зарядом ( $-0.466 \text{ В}$ ) [185]. Смещение электронной плотности от атома  $\text{Se}$  к электрофилу, дополнительно способствует разложению селеномочевины. Поэтому в щелочной среде образуется интермедиат, устойчивость которого зависит не только от нуклеофильных свойств аниона, но и от электрофильных свойств катиона  $\text{E}^+$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ )

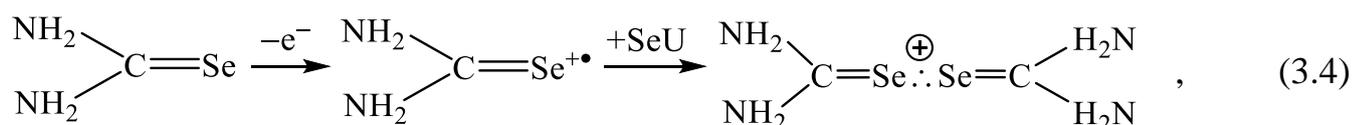


Аналогичный эффект влияния электрофилов на скорость гидролитического разложения тиомочевины – аналога селеномочевины, а, следовательно, и скорость гидрохимического осаждения пленок  $\text{PbS}$  обнаружен ранее авторами публикации [231].

В кислой среде при использовании как неорганических ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), так и органических ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) кислот обнаружено неоднозначное влияние на процесс окисления кислородом воздуха водного раствора селеномочевины. Так, согласно представленным на рисунке 3.2 б результатам, хлорид-ионы  $\text{Cl}^-$  (кривая 1) интенсифицируют процесс разложения селеномочевины как и добавки щелочей. Присутствие ацетат-ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  несколько замедляет этот процесс, увеличивая индукционный период устойчивости селеномочевины до 30 мин при  $\text{pH} = 2.3$ . Выделение элементарного селена происходит более медленно, о чем свидетельствовало незначительное изменение оптической плотности раствора селеномочевины (не более, чем на 20 %). Кислая среда, создаваемая азотной либо

серной кислотой, повышает устойчивость водных растворов селеномочевины до двух часов.

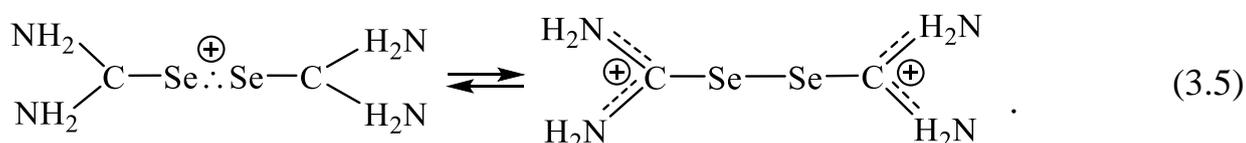
Можно предположить, что на процесс разложения селеномочевины сильное влияние оказывает природа аниона добавляемой в раствор кислоты. В кислой среде первой стадией окисления селеномочевины является образование димер-радикала ее катионов, образующихся в результате одноэлектронного окисления [206]



где  $\text{SeU}$  – молекула селеномочевины.

Димер-радикал характеризуется длиной связи Se-Se 2.964 Å, а его двугранный угол  $\delta_{\text{CSeSeC}}$  равен 57.2° [207], указывая на трехмерное строение частицы. На основании квантово-химических расчетов авторами работы [185] был сделан вывод о локализации положительного заряда около связи Se – Se, как показано на схеме (3.4). Однако в литературе имеются и другие данные по этому поводу. Так, в более ранней работе [232] авторами описаны полученные в результате одноэлектронного окисления в среде HCl – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH кристаллы [SeC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Рентгеноструктурными исследованиями авторов этой публикации установлено, что в полученной соли атом хлора связан с катионом селеномочевины в димер-радикале через атом углерода, причем наиболее выгодное положение для формирования связи C – Cl находится между двумя аминогруппами, где и локализуется избыточный положительный заряд.

Можно предположить, что в кислом растворе селеномочевины одновременно сосуществуют обе конформации димера, а локализация его положительного заряда будет менять свое положение в зависимости от конкретных условий среды



С позиций формирования димер-радикала и с учетом особенностей строения анионов кислотных остатков можно объяснить их различное действие на процесс разложения селеномочевины. Так, хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  является высокоактивным анионом сильной соляной кислоты, имеющий относительно небольшой размер. В результате высокой активности и малого размера, а также базируясь на рентгеноструктурных исследованиях авторов [232], можно предположить, что  $\text{Cl}^-$ -ионам энергетически выгоднее присоединение к атомам углерода с противоположных концов димера селеномочевины, растягивая его в разные стороны (рисунок 3.3 *а*). Далее происходит разрыв связи  $\text{Se} - \text{Se}$ , что способствует дальнейшему окислению селеномочевины.

В отличие от  $\text{Cl}^-$ -иона анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  представляют разветвленную структуру, состоящую из нескольких атомов, и, следовательно, имеющую большие размеры. Электронная плотность этих анионов снижена по сравнению с хлорид-ионом в результате «размытия» заряда между образующими их атомами, что может быть причиной более медленного взаимодействия с субстратом – димер-радикалом селеномочевины.

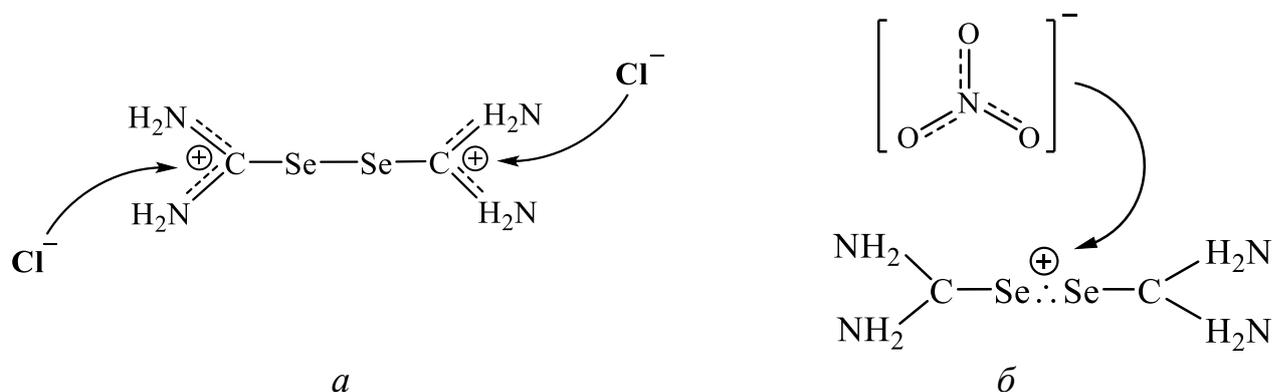


Рисунок 3.3 – Пути взаимодействия анионов различной природы с димер-радикалом селеномочевины: *а* – присоединение хлорид-иона, *б* – присоединение  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  на примере нитрат-иона.

Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , напротив, легче взаимодействуют с локализованным на атомах селена положительным зарядом. За счет имеющейся у них электронной пары эти анионы образуют с димер-радикалом селеномочевины

ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму, которая обеспечивает ему дополнительную устойчивость к окислению (рисунок 3.3 б).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что действие рассмотренных анионов на процесс разложения селеномочевины коррелирует с их нуклеофильностью, которая ослабевает в ряду  $\text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ . Подобная зависимость ранее была обнаружена для тиомочевины – аналога селеномочевины в работе [233].

### **3.3. Влияние восстановителей различной природы на устойчивость водных растворов селеномочевины**

Как показали приведенные выше исследования, в отсутствие ингибиторов водный раствор селеномочевины достаточно быстро окисляется кислородом воздуха до элементарного селена, особенно в щелочной среде. В результате происходит снижение концентрации халькогенизатора и внедрение селена в качестве примеси в пленку селенида металла в процессе их гидрохимического получения. Использование антиоксидантов – наиболее простой способ ингибирования окисления водного раствора селеномочевины. Он не требует дополнительной аппаратуры и больших затрат.

В настоящей главе представлены результаты исследований устойчивости селеномочевины при использовании в качестве антиоксидантов таких широко применяемых восстановителей, как сульфит-натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , аскорбиновая кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , хлорид олова (II)  $\text{SnCl}_2$ , гидроксилламин солянокислый  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , гидразин-гидрат  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

#### **3.3.1. Устойчивость водного раствора селеномочевины в присутствии сульфита натрия**

Процесс окисления селеномочевины в водном растворе в восстановительной среде одного из антиоксидантов также оценивали

спектрофотометрически по изменению оптической плотности исследуемых растворов в кинетическом режиме измерений [234].

Концентрация исследуемых водных растворов селеномочевины была постоянной, равной 0.05 М. Оценку ее устойчивости проводили в интервале концентраций сульфита натрия в водном растворе от 0.0005 до 0.05 моль/л. Эксперимент показал, что при концентрациях  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  более 0.001 моль/л водные растворы селеномочевины устойчивы более 3-х дней. Снижение содержания сульфита менее 0.001 моль/л способствует уменьшению индукционного периода окисления до 12 часов. Однако концентрации сульфит-ионов 0.0005 моль/л уже недостаточно для обеспечения устойчивости халькогенизатора, так как через час на границе раздела “раствор – воздух” начинают плавать красные частички коллоидного селена, свидетельствуя об окислении селеномочевины. Поскольку продолжительность синтеза селенидов металлов в тонкопленочном виде редко превышает 2-х часов, содержание 0.001 моль/л сульфита натрия в реакционной смеси можно считать оптимальным для ингибирования окисления селеномочевины в процессе гидрохимического осаждения.

Результаты исследований влияния щелочности среды на устойчивость водного раствора селеномочевины в присутствии антиоксиданта  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  приведены на рисунке 3.4 в виде зависимости продолжительности индукционного периода окисления от величины рН водного раствора, создаваемой различными щелочными агентами: гидроксидом натрия, раствором аммиака и этилендиамином. В щелочной среде, создаваемой  $\text{NaOH}$ , в диапазоне рН от 8 до 11 устойчивость селеномочевины в присутствии 0.001 М раствора сульфита натрия снижается незначительно. В сильнощелочном растворе (рН > 11.0) индукционный период окисления снижается до 2.5 часов. Использование в качестве щелочных агентов этилендиамина или водного раствора аммиака приводит к уменьшению индукционного периода окисления уже в слабощелочной среде. Период устойчивости селеномочевины снижается с 3.5 до 1.5 часов при увеличении рН раствора до 11.0.

В кислой среде, создаваемой соляной кислотой, при рН от 2 до 6 восстановительная способность сульфита натрия по отношению к водным растворам селеномочевины уменьшается, продолжительность индукционного периода реакции окисления не превышает 2-х часов. Это связано со снижением собственных восстановительных свойств  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (см. уравнение 3.9). Повышение концентрации сульфита натрия в растворе до 0.005 моль/л увеличивает длительность индукционного периода незначительно: не более чем на 2 часа. Присутствие сульфита натрия в растворе нежелательно, поскольку это может привести к вхождению примесей сульфитов или сульфатов в состав синтезируемых пленок селенидов металлов.

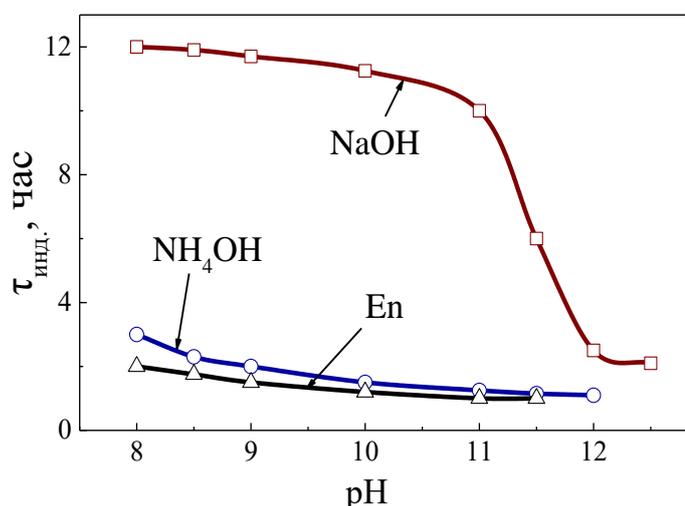


Рисунок 3.4 – Устойчивость водного раствора селеномочевины в присутствии 0.001 М сульфита натрия в щелочной среде, создаваемой различными щелочными агентами.

### 3.3.2. Устойчивость водного раствора селеномочевины в присутствии аскорбиновой кислоты

Устойчивость 0.05 М водных растворов селеномочевины в присутствии аскорбиновой кислоты исследовали в диапазоне ее концентраций от 0.0001 до 0.01 моль/л. Результаты этих экспериментов показаны на рисунке 3.5. Видно, что при 0.0001 моль/л аскорбиновой кислоты индукционный период окисления

селеномочевины длится не более 3-х часов. Увеличение содержания антиоксиданта до 0.01 моль/л значительно повышает устойчивость водных растворов халькогенизатора вплоть до 5 дней.

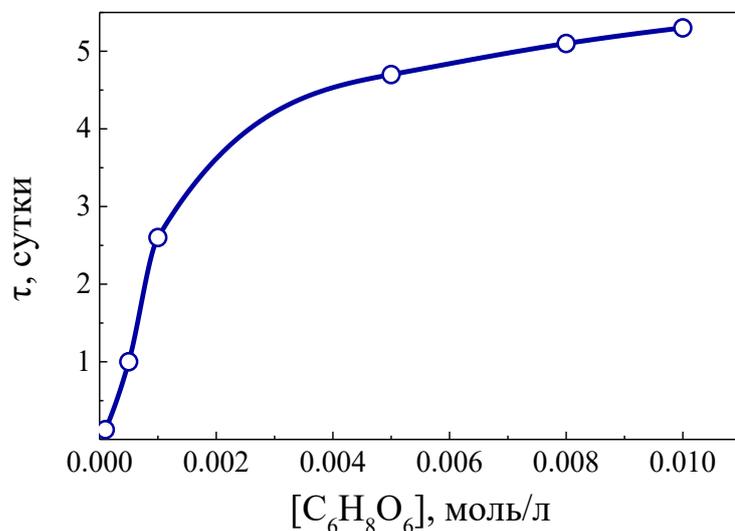


Рисунок 3.5 – Зависимость устойчивости 0.05 М водных растворов селеномочевины от содержания в них аскорбиновой кислоты

Результаты исследований влияния различных средообразующих агентов на устойчивость водного раствора селеномочевины в присутствии аскорбиновой кислоты приведены в таблице 3.1.

В щелочной среде при рН больше 9 устойчивость селеномочевины в присутствии 0.001 моль/л аскорбиновой кислоты резко сокращается до 15 минут. При этом не имеет особого значения, какой из щелочных агентов добавлять в раствор: гидроксид натрия, аммиак или этилендиамин. В кислой среде, создаваемой минеральными кислотами, индукционный период значительно больше, и составляет при использовании соляной кислоты HCl 80 мин, HNO<sub>3</sub> – 97 мин, CH<sub>3</sub>COOH – 290 мин.

Поскольку в щелочной среде гидролиз кислот усиливается то, вероятно, аскорбиновая кислота диссоциирует по уравнению (1.13) до дегидро-L-аскорбиновой кислоты, для которой характерен окислительно-восстановительный процесс по реакциям (1.18)–(1.20). Стандартные ОВ-потенциалы данных полуреакций имеет низкое, а для (1.18) даже

отрицательное значение ( $\varphi^{0,f} = -0.058$  В), что обуславливает высокие восстановительные свойства частицы, то есть быструю ее окисляемость. Поэтому в щелочной среде способность аскорбиновой кислоты ингибировать процесс ослабевает. В кислой среде ввиду высокой концентрации  $H^+$ -ионов наиболее вероятен окислительный процесс аскорбиновой кислоты по уравнениям (1.16), (1.17) и (1.21), больший ОВ-потенциал которых предполагает меньшую скорость окисления и, как следствие, более сильное ингибирование окисления селеномочевины.

Таблица 3.1 – Влияние анионов различной природы на устойчивость 0.05 М водного раствора селеномочевины в присутствии аскорбиновой кислоты (АК)

№	[АК], моль/л	Основание/кислота	pH	$\tau_{\text{инд.}}$ , МИН
1	0.001	En	8.42	48
2	0.001	NaOH	10.35	15
3	0.005	NaOH	10.69	29
4	0.001	NH <sub>4</sub> OH	10.45	17
5	0.005	NH <sub>4</sub> OH	9.1	30
6	0.001	CH <sub>3</sub> COOH	2.42	290
7	0.001	HCl	1.92	80
8	0.001	HNO <sub>3</sub>	1.8	97

Известно [221], что некоторые лиганды, такие как цитрат- и ацетат-ионы, ЭДТА, являются консервантами и способны дополнительно повышать восстановительную способность аскорбиновой кислоты. Поэтому была исследована устойчивость селеномочевины при совместном присутствии в водных растворах халькогенизатора обсуждаемых лигандов с аскорбиновой кислотой. Результаты исследований, приведенные в таблице 3.2, показали, что присутствие этих комплексообразующих агентов в щелочной среде повышает индукционный период окисления примерно в 3 раза.

Проведенный анализ влияния лигандов на стабильность селеномочевин в присутствии аскорбиновой кислоты позволяет рекомендовать цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и ацетат аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  для комплексования ионов металлов при гидрохимическом осаждении их селенидов.

Таблица 3.2 – Величина индукционного периода процесса окисления 0.05 М водного раствора селеномочевин в присутствии восстановительной среды “комплексообразующий агент – аскорбиновая кислота”

Состав реакционной ванны		Концентрация $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , моль/л	рН	$\tau_{\text{инд.}}$ , мин
Комплексообразующий агент	Концентрация, моль/л			
Трилон Б	0.25	0.001	10.5	70
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.35	0.001	9.54	120
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	1.72	0.001	8.76	90

### 3.3.3. Устойчивость водного раствора селеномочевин в присутствии хлорида олова (II), гидросиламина солянокислого и гидразин-гидрата

Исследование устойчивости водных растворов селеномочевин проводилось в присутствии 0.001-0.05 моль/л хлорида олова (II). Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице 3.3. Индукционный период окисления водного раствора селеномочевин кислородом воздуха при содержании в нем 0.001 моль/л  $\text{SnCl}_2$  составляет не более двух часов. Как отмечалось ранее, начало реакции окисления сопровождается появлением розоватого оттенка раствора и образованием крупнодисперсного осадка селена. Увеличение концентрации восстановителя существенно повышает устойчивость водного раствора селеномочевин до 2-х и более дней. В присутствии соли олова водный раствор селеномочевин приобретает желтоватый оттенок, что может быть связано с образованием комплексного соединения  $\text{Sn}(\text{CSeN}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2$ .

Добавление уксусной кислоты к водному раствору селеномочевин, содержащему 0.005 моль/л  $\text{SnCl}_2$ , снижает период индукции до 5 часов.

Окисление халькогенизатора в этом случае также сопровождается образованием белесого осадка и повышением мутности раствора, что может быть связано с процессом гидролиза  $\text{SnCl}_2$  и формированием гидроксида олова.

В щелочной среде гидролиз хлорида олова (II) происходит наиболее интенсивно с образованием достаточно устойчивых золь гидроксокомплексов, которые также обладают высокой восстановительной способностью. Следует отметить, что примерно через 20 мин после добавления к щелочному раствору хлорида олова (II) селеномочевины наблюдается образование темного осадка, которое, по-видимому, связано с селенизацией золь гидроксидов олова и формированием селенида олова. Тем не менее появления красного аморфного селена в растворе при этом не наблюдалось, что свидетельствует о возможности использования  $\text{SnCl}_2$  в качестве антиоксиданта окисления селеномочевины в щелочных средах.

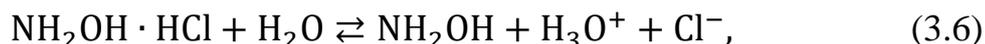
Таблица 3.3 – Величина индукционного периода процесса окисления 0.05 М раствора селеномочевины в присутствии различных антиоксидантов (АО)

№	Антиоксидант	[АО], моль/л	Основание/кислота	pH	$\tau_{\text{инд}}$
1	$\text{SnCl}_2$	0.001	-	2.39	110 мин
2	$\text{SnCl}_2$	0.005	-	1.95	~2 суток
3	$\text{SnCl}_2$	0.01	-	1.73	~ 3 суток
4	$\text{SnCl}_2$	0.005	$\text{CH}_3\text{COOH}$	1.76	284 мин
5	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	0.01	-	3.1	15 мин
6	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	0.01	$\text{NH}_4\text{OH}$	9.61	17 мин
7	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.001	-	2.25	11 мин
8	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.001	$\text{HCl}$	2.05	14 мин
9	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.001	$\text{NaOH}$	9.95	11 мин

Результаты исследований устойчивости водных растворов селеномочевины в присутствии гидросиламина солянокислого и гидразин-гидрата также

приведены в таблице 3.3. Как видно из таблицы, индукционный период не превышает 20 минут, поэтому обсуждаемые восстановители не могут использоваться в качестве антиоксидантов процесса окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха.

Обращает на себя внимание, что восстановители с наибольшим восстановительным потенциалом, такие как гидразин-гидрат и гидроксилламин солянокислый не способны ингибировать окисление водных растворов селеномочевины в отличие от остальных рассматриваемых реагентов. Связано это может быть с нуклеофильностью анионов, которые образуются в результате их гидролитической диссоциации либо окислительно-восстановительных процессов. Так, в случае использования гидроксилламина солянокислого в растворе дополнительно присутствуют  $\text{Cl}^-$  ионы, а гидразин-гидрата –  $\text{OH}^-$  ионы



которые, как было показано в п.3.2, значительно ускоряют процесс разложения и окисления молекулы селеномочевины.

Таким образом, при использовании того или иного реагента в составе реакционной смеси, в том числе в качестве антиоксиданта, следует учитывать не только его индивидуальные свойства, но и возможные пути взаимодействия с молекулой селеномочевины. Результаты любого взаимодействия могут повлиять не только на устойчивость халькогенизатора, но и отразиться на процессе всего гидрохимического синтеза.

#### **3.4. Устойчивость водных растворов селеномочевины при одновременном присутствии сульфита натрия и аскорбиновой кислоты**

Как показали проведенные исследования по устойчивости водных растворов селеномочевины, в качестве антиоксидантов наряду с сульфитом натрия можно использовать аскорбиновую кислоту и хлорид олова (II).

Установлены особенности взаимодействия обсуждаемых антиоксидантов с селеномочевинной в зависимости от их восстановительных свойств и величины рН реакционной среды.

Некоторые исследователи для различных целей используют одновременно несколько восстановителей для повышения восстановительной способности системы, в том числе сульфит натрия и аскорбиновую кислоту [235]. В публикации [236] описана способность некоторых восстановителей ингибировать окисление водного раствора сульфита натрия кислородом, на основании чего авторами был предложен способ определения их антиоксидантной активности. Поэтому нами была проверена возможность использования подобной восстановительной среды для ингибирования процесса окисления селеномочевинной.

Как показали эксперименты, аскорбиновая кислота, обладая выраженными антиоксидантными свойствами, повышает восстановительные свойства сульфита  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , эффективно предотвращая окисление селеномочевинной. Варьируя содержание аскорбиновой кислоты в интервале концентраций от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л, появляется возможность контролирования скорости разложения халькогенизатора.

Зависимость индукционного периода окисления водного раствора селеномочевинной кислородом воздуха при одновременном присутствии 0.001 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и варьируемого содержания аскорбиновой кислоты показана на рисунке 3.6 (кривая 1). Индукционный период окисления халькогенизатора достигает 0.5 – 5 суток. Положение кривой 1 свидетельствует о проявлении синергетического эффекта при одновременном нахождении в водном растворе селеномочевинной сульфита натрия и аскорбиновой кислоты по сравнению с присутствием только одного из них:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (кривая 2) или  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (кривая 3). Поскольку длительность гидрохимического осаждения пленок селенидов металлов, как правило, не превышает 120 минут присутствие смеси антиоксидантов (сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) полностью обеспечивает эффективное проведение гидрохимического осаждения

тонкопленочных индивидуальных слоев селенидов металлов и твердых растворов на их основе.

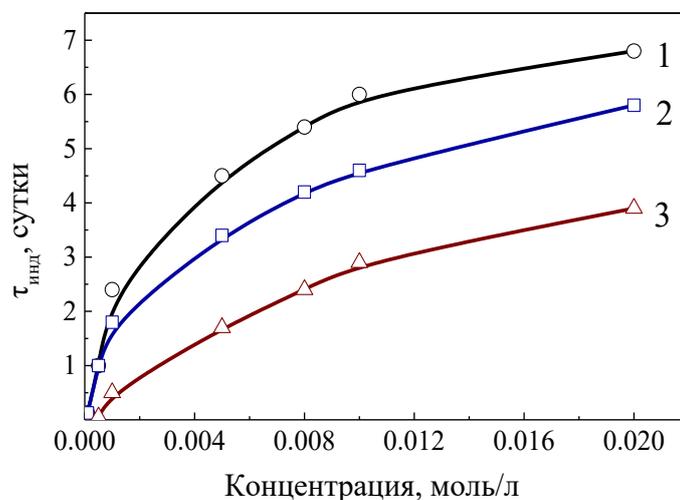


Рисунок 3.6 – Зависимость индукционного периода окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха в присутствии смеси, состоящей из 0.001 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и различного содержания  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (кривая 1);  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (кривая 2);  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (кривая 3)

В таблице 3.4 приведены результаты исследований устойчивости 0.05 М растворов селеномочевины при одновременном присутствии в них сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в зависимости от pH среды. Содержание восстановителей оставалось постоянным и соответствовало 0.001 моль/л сульфита натрия и 0.0001-0.001 моль/л аскорбиновой кислоты.

Как видно из таблицы, в щелочной среде устойчивость халькогенизатора снижается до 6 часов, что вполне достаточно для проведения гидрохимического осаждения селенидов металлов.

При одновременном присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в водных растворах селеномочевины добавка соляной либо уксусной кислот увеличивает устойчивость халькогенизатора к окислению кислородом воздуха.

Таблица 3.4 – Индукционный период окисления 0.05 М водных растворов селеномочевины при одновременном присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  в различных средах

№	$[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ , моль/л	$[\text{АК}]$ , моль/л	Основание/кислота	pH	$\tau_{\text{инд}}$
1	0.001	0.0001	-	6.44	24 ч.
2	0.001	0.0005	-	5.62	24 ч.
3	0.001	0.001	-	4.14	~5 суток
4	0.001	0.005	-	3.01	~7 суток
5	0.001	0.001	En	10.70	6 ч.
6	0.001	0.001	NaOH	10.74	20 ч.
7	0.001	0.001	NaOH	12.03	12 ч.
8	0.001	0.001	$\text{CH}_3\text{COOH}$	2.94	~2 суток
9	0.001	0.001	HCl	2.42	~2 суток

Анализ проведенных исследований показывает, что устойчивость растворов селеномочевины в присутствии сразу двух ингибиторов – сульфита натрия и аскорбиновой кислоты – значительно увеличивает индукционный период окисления халькогенизатора по сравнению с индивидуальным действием каждого из приведенных антиоксидантов. Причем, увеличение индукционного периода наблюдается как в щелочной, так и в кислой среде, создаваемой различными кислотами и основаниями, что значительно расширяет область использования селеномочевины для синтеза селенидов различных металлов и твердых растворов на их основе.

### Выводы по главе 3

1. Спектрофотометрическим методом исследована устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в зависимости от состава среды. Установлено, что свежеприготовленные водные растворы селеномочевины устойчивы не более 2 минут. Установлен автокаталитический

характер процесса окисления водного раствора селеномочевины, роль катализатора в котором выполняет образовавшийся элементарный селен. Интенсификации этого процесса способствует и второй продукт окисления халькогенизатора – перекись водорода  $H_2O_2$ .

2. Показано, что в щелочной среде разложение селеномочевины усиливается за счет нуклеофильной атаки атома углерода в молекуле  $CSe(NH_2)_2$  гидроксил-ионом. Обнаружено, что скорость окисления халькогенизатора в щелочной среде водного раствора аммиака и этилендиамина ниже за счет снижения электрофильности и увеличения размера катионов оснований в ряду  $Na^+ > NH_4^+ > H_2NCH_2CH_2NH_3^+$ .

3. В кислой среде, создаваемой азотной либо серной кислотами, окисление халькогенизатора замедляется, раствор остается устойчивым до двух часов, а стабильность водного раствора селеномочевины в присутствии уксусной кислоты снижается до 30 мин. Стабилизация растворов достигается образованием комплексных форм анионов кислотных остатков с димером селеномочевины. Соляная кислота значительно активнее интенсифицирует процесс разложения селеномочевины, в результате чего выделение элементарного селена наблюдается уже через 2 минуты. Хлорид-ионы отличаются меньшим размером и наличием пары неподеленных электронов, которые взаимодействуют с димером селеномочевины с противоположных сторон при локализации избыточного положительного заряда между аминогруппами, что приводит к разрушению димера.

4. Установлены различия в устойчивости к окислению водных растворов селеномочевины кислородом воздуха при введении различных антиоксидантов: сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$ , гидроксилamina солянокислого  $NH_2OH \cdot HCl$ , гидразин гидрата  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и хлорида олова  $SnCl_2$ .

5. Обнаружен синергетический эффект антиоксидантной активности и стабильности водного раствора селеномочевины при совместном присутствии в нем сульфита натрия  $Na_2SO_3$  и аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$ .

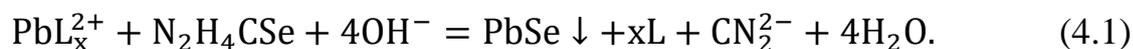
## ГЛАВА 4. ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbSe, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

Объектом исследования в настоящей работе служила этилендиамин-ацетатная реакционная смесь для гидрохимического осаждения пленок PbSe, выбор которой не случаен. Рецепт ванн обсуждаемой ванны была разработана на кафедре физической и коллоидной химии Уральского федерального университета и зарекомендовала себя в качестве наиболее перспективной с точки зрения получения фоточувствительных слоев PbSe. Реакционная ванна помимо водных растворов соли свинца и халькогенизатора содержала ацетат аммония и этилендиамин, которые выступали в роли лигандов для ионов свинца. А этилендиамин дополнительно обеспечивал щелочную среду, необходимую для гидролитического разложения селеномочевины ( $\text{pH} \sim 9.5$ ). Роль антиоксиданта процесса окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха в разработанной на кафедре реакционной смеси выполнял сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

В предыдущей главе на основе результатов исследований устойчивости водных растворов селеномочевины показана применимость в качестве ингибиторов (антиоксидантов), кроме сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , следующих соединений: аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , хлорида олова  $\text{SnCl}_2$  и двухкомпонентной смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Создаваемый в реакционной среде восстановительный фон оказывает влияние не только на процесс ингибирования окисления селеномочевины, но и на скорость ее гидролитического разложения, в результате которого в раствор поступают ионы селена  $\text{Se}^{2-}$ , непосредственно участвующие в химической реакции получения твердой фазы PbSe как в виде осадка, так и пленки. Присутствие различных антиоксидантов в реакционной ванне отразится на зарождении и росте пленок PbSe, а, следовательно, на их морфологии, составе и кристаллической структуре.

#### 4.1. Кинетические особенности гидрохимического осаждения твердой фазы PbSe в присутствии различных антиоксидантов

Процесс гидрохимического осаждения тонких пленок селенида свинца является достаточно сложным, включающим ряд стадий: образование равновесной системы “лиганд L – вода”; образование и диссоциация комплексного соединения  $PbL_x^{2+}$ ; гидролитическое разложение селеномочевинны с образованием халькоген-иона  $Se^{2-}$  и взаимодействие прекурсорных свободных ионов  $Pb^{2+}$  и  $Se^{2-}$ . Суммарный процесс образования селенида свинца можно описать реакцией



Сформировать более полное представление о механизме химического превращения соли свинца в селенид и оценить влияние ингибиторов  $Na_2SO_3$ ,  $C_6H_8O_6$ , смеси ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ) и  $SnCl_2$  на образование твердой фазы PbSe позволят кинетические исследования, суть которых состоит в выяснении зависимости скорости реакции от концентрации обсуждаемых антиоксидантов.

Рассмотрим влияние восстановительного фона, создаваемого ингибиторами  $C_6H_8O_6$  и смеси ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ) при варьировании их содержания от 0.0001 до 0.001 моль/л, а  $Na_2SO_3$  и  $SnCl_2$  – от 0.0005 до 0.005 моль/л, на кинетические особенности самопроизвольного зарождения твердой фазы PbSe в этилендиамин-ацетатной реакционной смеси.

Построение кинетических кривых образования твердой фазы PbSe проводили путем определения остаточного содержания соли металла в реакционной смеси во времени. Необходимо отметить, что частицы твердой фазы PbSe, образующиеся по реакции (4.1), участвуют в формировании не только пленки на подложке и стенках реактора, но и коагулируют с образованием порошкообразного осадка в объеме раствора. Типичные кинетические кривые превращения ацетата свинца в труднорастворимый селенид в зависимости от концентрации присутствующего в растворе ингибитора показано на рисунке 4.1.

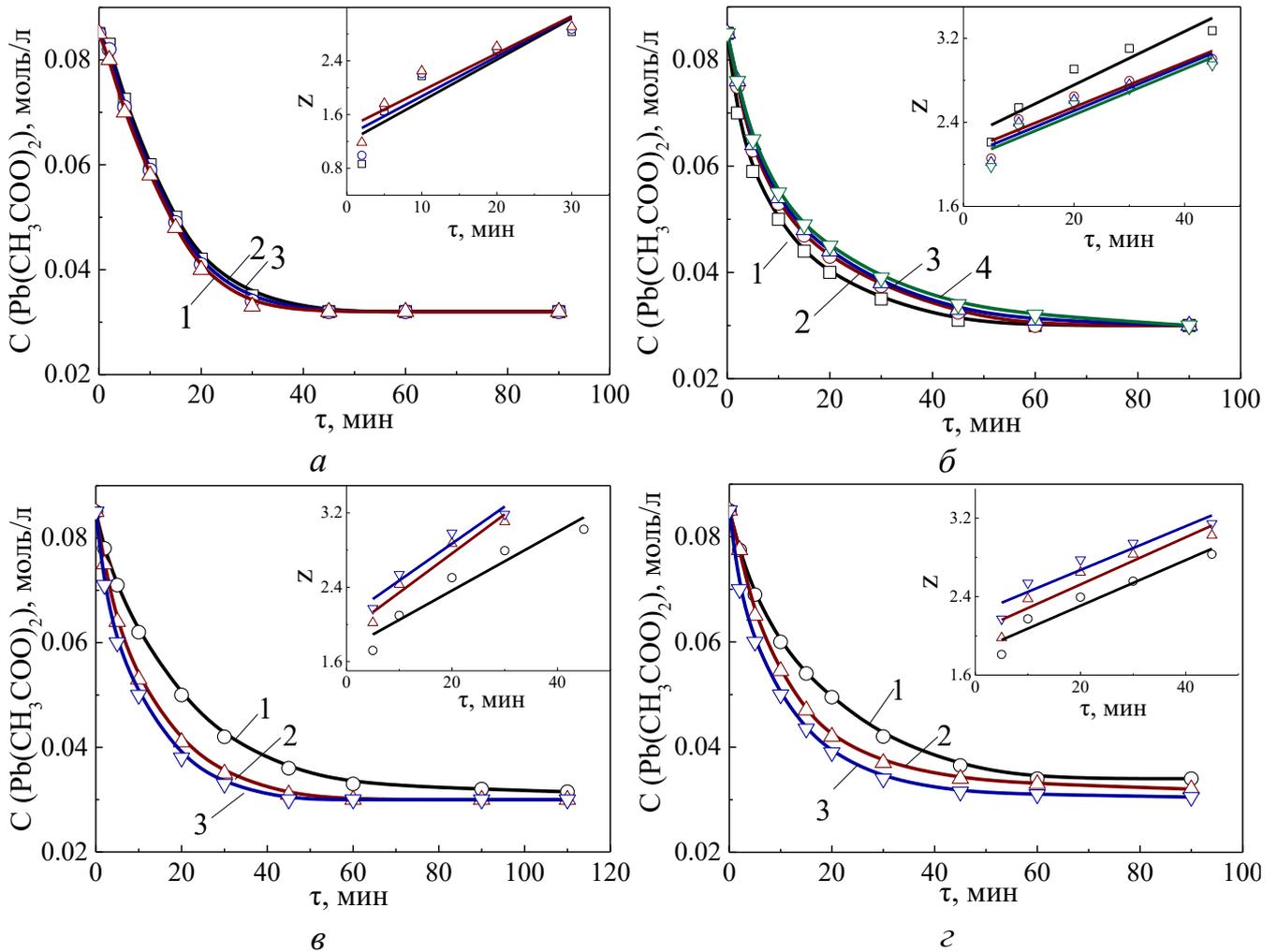


Рисунок 4.1– Кинетические кривые превращения соли свинца в селенид при 308 К в этилендиамин-ацетатной реакционной смеси в присутствии ингибиторов:

*а* –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , моль/л: 0.0001 (1), 0.0005 (2), 0.001 (3);

*б* –  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , при концентрации  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  моль/л: 0 (1), 0.0001 (2), 0.0005 (3), 0.001 (4) и при постоянстве концентрации  $[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0.001$  моль/л

*в* –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , моль/л: 0.0005 (1), 0.001 (2), 0.005 (3);

*г* –  $\text{SnCl}_2$ , моль/л: 0.0005 (1), 0.001 (2), 0.005 (3).

В изучаемом интервале концентраций аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (0.0001-0.001 моль/л) равновесие в реакционной смеси при ее присутствии достигается через 40 мин (рисунок 4.1 *а*), а при использовании смеси ингибиторов ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) через 80 мин (рисунок 4.1 *б*), т.е. во втором случае процесс протекает в 2 раза медленнее.

Применение в качестве антиоксиданта индивидуального сульфита натрия (рисунок 4.1 в) обеспечивает установление равновесия раньше (~ через 70 мин), чем в случае использования смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Замедление наступления равновесия в реакции образования твердой фазы PbSe при совместном присутствии в реакторе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , как отмечалось в гл. 3, является проявлением синергетического эффекта, связанного с повышением устойчивости селеномочевины и как следствие со снижением скорости высвобождения ионов  $\text{Se}^{2-}$  в реакционную среду.

Характерной особенностью реакционных систем, содержащих в качестве ингибитора  $\text{SnCl}_2$ , является ускорение превращения соли свинца в селенид с повышением концентрации восстановителя в реакторе, о чем свидетельствует вид кинетических кривых на рисунке 4.1 г.

Как отмечалось ранее [130,237,238], процесс образования селенида свинца имеет гетерогенный автокаталитический характер, который хорошо описывается уравнением скорости реакции первого порядка по соли свинца. Скорость образования селенида свинца  $W$  в системе пропорциональна площади поверхности твердой фазы  $S$ , зарождающейся в объеме реакционной смеси и играющей роль катализатора, а также концентрации соли металла

$$W = \frac{dx}{d\tau} = k \cdot S \cdot (C_0 - x), \quad (4.2)$$

где  $k$  – эффективная константа скорости реакции;  $C_0$  – начальная концентрация соли свинца в реакционном растворе;  $x$  – количество соли металла, перешедшее в селенид ко времени  $\tau$ .

В настоящей работе осаждение PbSe проводили в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы, т.е. непрерывно изменяющейся в ходе процесса за счет зарождения, коагуляции и седиментации частиц твердой фазы. Чтобы учесть этот неопределенный фактор, в [239] предложено считать площадь поверхности зародыша, изменяющейся пропорционально его объему, т.е. в степени  $2/3$ , а за площадь поверхности частиц  $S$  в уравнении (4.2), принять

количество соли металла, перешедшее в селенид ко времени  $\tau$ , в степени  $2/3$ , т. е.  $x^{2/3}$ . Отсюда

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot x^{2/3} \cdot (C_0 - x). \quad (4.3)$$

После интегрирования и упрощения уравнения (4.3) получаем выражение

$$\frac{1}{C_0^{2/3}} \left( \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha}{(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^3} + \sqrt{3} \cdot \operatorname{arctg} \frac{2 \cdot \sqrt[3]{1-\alpha} + 1}{\sqrt{3}} - \sqrt{3} \cdot \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = k\tau, \quad (4.4)$$

где  $\alpha$  – доля ионов свинца, не перешедших в селенид.

Для упрощения выражения величину в скобках обозначим  $z$ , и ее можно рассчитать, как

$$z = C_0^{2/3} \cdot k \cdot \tau + c. \quad (4.5)$$

По экспериментально найденным значениям величины  $x$  (количества соли металла, превратившееся в селенид) с использованием уравнения (4.5) определяли параметр  $z$  в момент времени  $\tau$ . По рассчитанным значениям  $z$  строили графические зависимости  $z = f(\tau)$ , представляющие собой прямые линии (вставки на рисунке 4.1). После определения их тангенса угла наклона с помощью уравнения (4.4) вычисляли значение эффективной константы скорости химической реакции  $k$  при соответствующей концентрации ингибитора в реакционной смеси.

Установленные значения эффективных констант скорости образования твердой фазы PbSe в этилендиамин-ацетатной реакционной смеси в присутствии различных ингибиторов при 308 К приведены в таблице 4.1.

Как показали расчеты, величины констант имеют достаточно близкие значения и сравнительно слабо зависят от количества антиоксиданта в растворе. Так, при увеличении концентрации  $C_6H_8O_6$  в реакционной смеси в 10 раз (с 0.0001 до 0.001 моль) константа скорости реакции уменьшилась на  $\sim 10\%$  (с  $2.99 \cdot 10^{-3}$  до  $2.72 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ). При добавлении помимо  $C_6H_8O_6$  еще и 0.001 моль/л  $Na_2SO_3$  константа скорости реакции снизилась на  $\sim 28\%$  (с  $1.50 \cdot 10^{-3}$  до  $1.17 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ).

Однако при введении в реактор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или  $\text{SnCl}_2$  наблюдается увеличение константы скорости образования твердой фазы  $\text{PbSe}$  с повышением содержания ингибитора в пределах 0.0005-0.005 моль/л в  $\sim 1.6$ -1.7 раза. В присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $k$  изменилось от  $2.56 \cdot 10^{-3}$  до  $4.24 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а  $\text{SnCl}_2$  – от  $1.55 \cdot 10^{-3}$  до  $2.46 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Таблица 4.1 – Эффективные константы скорости образования твердой фазы  $\text{PbSe}$  в присутствии различных добавок ингибиторов при 308 К

Антиоксидант (АО)	Концентрация, моль/л	$k \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	0.0001	$2.99 \pm 0.27$
	0.0005	$2.87 \pm 0.25$
	0.001	$2.72 \pm 0.21$
$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6^*$	0.0001	$1.50 \pm 0.11$
	0.0005	$1.20 \pm 0.11$
	0.001	$1.17 \pm 0.11$
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0.0005	$2.56 \pm 0.13$
	0.001	$3.24 \pm 0.14$
	0.005	$4.24 \pm 0.13$
$\text{SnCl}_2$	0.0005	$1.55 \pm 0.10$
	0.001	$2.21 \pm 0.13$
	0.005	$2.46 \pm 0.11$

\*концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  оставалась постоянной и была равна 0.001 моль/л

Таким образом, предотвращение активного окисления селеномочевины в присутствии аскорбиновой кислоты и ее смеси с сульфитом натрия обеспечивается использованием более низкой концентрации ингибитора (0.0001 моль/л), чем применение для этой цели  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{SnCl}_2$  (0.0005 моль/л).

Гидрохимическое осаждение пленок селенида свинца осуществляют при температурах, превышающих комнатную, поэтому представляло интерес

проведение кинетических исследований образования твердой фазы PbSe в зависимости от температуры процесса.

Типичные кинетические кривые превращения ацетата свинца в селенид, полученные в интервале температур 298-328 К, показаны на рисунке 4.2.

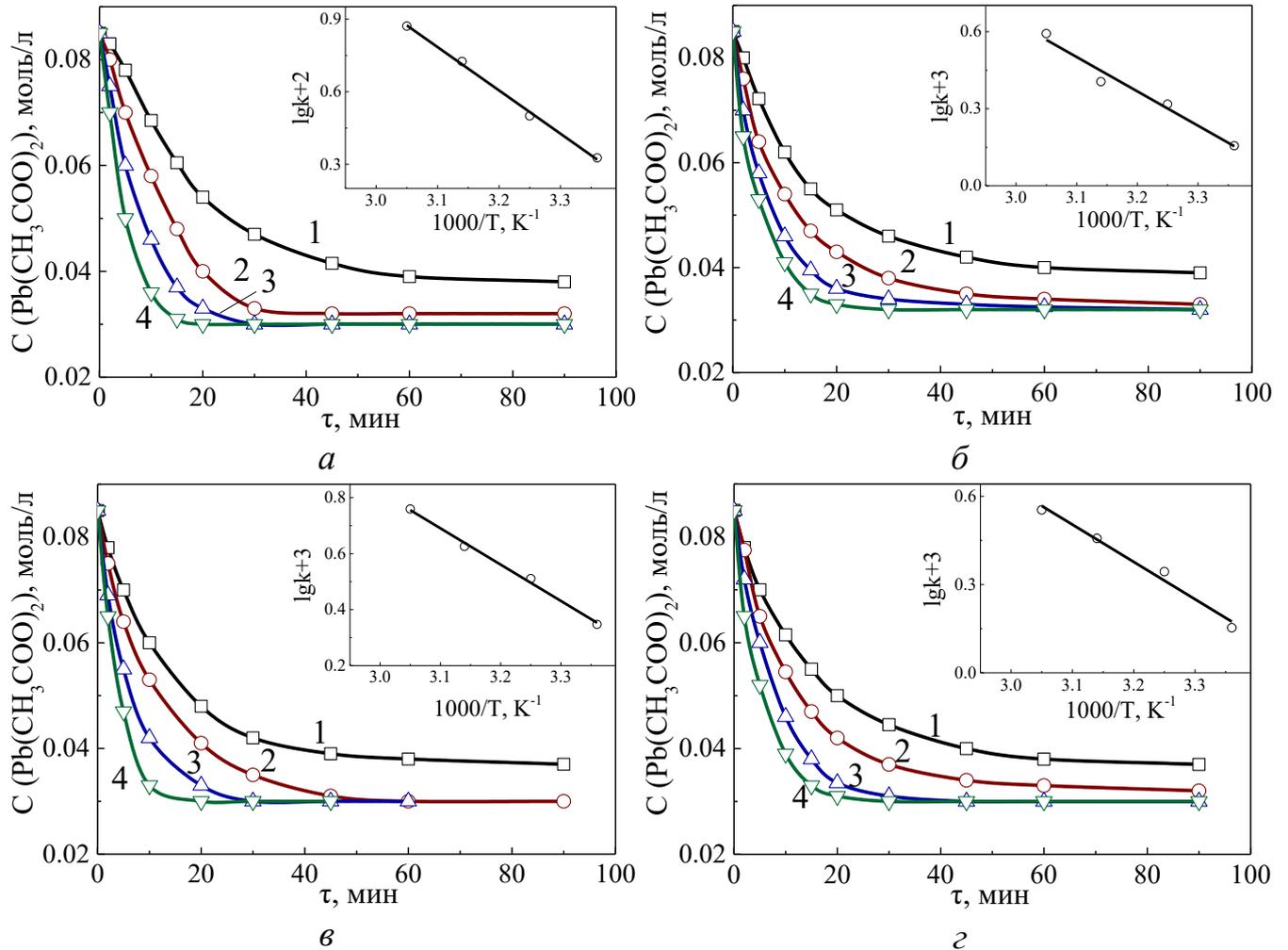


Рисунок 4.2– Кинетические кривые превращения соли свинца в селенид в присутствии ингибиторов окисления селеномочевины  $C_6H_8O_6$  (а),  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$  (б),  $Na_2SO_3$  (в),  $SnCl_2$  (г), при температурах, К: 298 (1), 308 (2), 318 (3), 328 (4).

Как видно из рисунка 4.2, повышение температуры интенсифицирует процесс образования твердой фазы PbSe при использовании в реакционной смеси всех изучаемых ингибиторов окисления селеномочевины:  $C_6H_8O_6$ ,  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $SnCl_2$ .

Используя полученные экспериментальные значения эффективных констант скорости реакции, рассчитанных с использованием уравнений (4.3) и (4.4), были построены аррениусовские зависимости  $k$  от температуры (приведены во вставках рисунка 4.2). По тангенсу угла наклона приведенных зависимостей была установлена энергия активации  $E_a$  образования твердой фазы PbSe из реакционных смесей, содержащих исследуемые ингибиторы, которые приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2—Энергия активации  $E_a$  процесса образования PbSe в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевины

Антиоксидант водного раствора селеномочевины	$E_a$ , кДж/моль
Аскорбиновая кислота ( $C_6H_8O_6$ )	$34.8 \pm 0.3$
$Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$	$26.1 \pm 0.6$
$Na_2SO_3$	$25.3 \pm 0.2$
$SnCl_2$	$24.7 \pm 0.1$

Более высокий энергетический барьер, создаваемый в реакционной смеси, содержащей аскорбиновую кислоту ( $34.8 \pm 0.3$  кДж/моль), будет способствовать образованию относительно крупных частиц устойчивого размера. Но поскольку энергетический барьер в остальных случаях снижен не так значительно ( $24.7 \pm 0.1 - 26.1 \pm 0.6$  кДж/моль), то число частиц и их размеры должны, вероятно, мало отличаться от твердой фазы селенида свинца, полученного в присутствии  $C_6H_8O_6$ .

Интенсивность протекания гидрохимического осаждения, выход на равновесие при максимальной температуре – 328 К (20 мин) и полнота протекания реакции (~65%) близки при использовании обсуждаемых антиоксидантов. При минимальной температуре процесса (298 К) выход на равновесие существенно замедляется (60 мин), а полнота протекания реакции снижается до 53-55%.

Для оптимизации технологического режима гидрохимического осаждения

тонкопленочных структур необходимо установить влияние природы антиоксиданта на толщину пленок и скорость их роста.

На рисунке 4.3 показана кинетика роста толщины пленок PbSe в присутствии различных антиоксидантов селеномочевины, концентрация которых в растворе составила 0.001 моль/л. Как видно из приведенных зависимостей, всем пленкам характерен интенсивный рост в первые 20 минут осаждения, скорость которого составляла ~0.18 нм/с ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), 0.16 нм/с ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), 0.12 нм/с ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) и 0.06 нм/с ( $\text{SnCl}_2$ ).

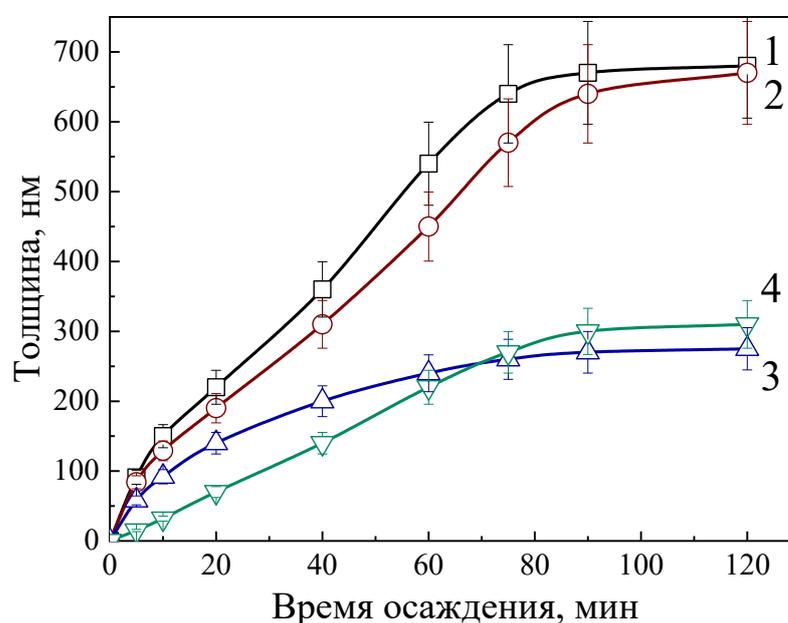


Рисунок 4.3 – Кинетика роста пленки PbSe в этилендиамин-ацетатной реакционной смеси в присутствии 0.001 моль/л антиоксидантов окисления селеномочевины:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4)

Отличающиеся скорости роста пленок PbSe могут свидетельствовать о том, что в зависимости от используемого антиоксиданта расположение фронта реакции на границе подложка–раствор будет различным. Так, максимальная скорость роста пленок в присутствии антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  указывает на то, что образование новой фазы PbSe происходит преимущественно на поверхности подложки либо на уже сформировавшемся слое. При

использовании антиоксидантов  $C_6H_8O_6$  и  $SnCl_2$  интенсивность процесса образования новой фазы в объеме раствора возрастает, что приводит к агрегированию коллоидных частиц селенида свинца и их седиментации. Причиной этого, предположительно, может быть увеличение скорости базовой химической реакции (4.1) за счет активирующей роли сульфита натрия по отношению к селеномочевине, так как эта соль подвержена гидролизу, сопровождающемуся образованием в растворе дополнительных  $OH^-$ -ионов. Поэтому толщина пленок, полученных в присутствии аскорбиновой кислоты и хлорида олова в реакционной ванне, меньше, чем при использовании антиоксидантов  $Na_2SO_3$  и  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ .

Сравнение полученных зависимостей с кинетическими кривыми, приведенными на рисунке 4.1, показывает, что, несмотря на то, что к ~60 минутам химическая реакция практически заканчивается, рост пленки продолжается вплоть до 90 минут. Нарастание толщины в этом случае происходит за счет адсорбции из раствора коллоидных частиц  $PbSe$ , что характерно для всех исследуемых образцов.

Влияние концентрации антиоксидантов на толщину тонкопленочного покрытия  $PbSe$  на ситалловой подложке, полученного в результате гидрохимического осаждения, приведено в таблице 4.3.

Как уже отмечалось, максимальную толщину пленок  $PbSe$  обеспечивает использование сульфита натрия в качестве антиоксиданта, причем с повышением его концентрации в интервале от 0.0005 до 0.005 моль/л происходит увеличение толщины слоя от 660 до 690 нм.

Аскорбиновая кислота, усиливая восстановительные свойства  $Na_2SO_3$ , несколько снижает pH (~9.0) реакционной смеси, что замедляет гидролиз соли свинца. Поэтому толщина пленок  $PbSe$ , полученных с использованием смеси ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ), при концентрации 0.001 моль/л сульфита натрия, с увеличением концентрации аскорбиновой кислоты в реакционной ванне от 0.0001 до 0.001 моль/л снижается до 640-490 нм.

Таблица 4.3 – Влияние концентрации ингибитора на толщину пленок PbSe, полученных в течение 120 минут гидрохимического осаждения

Концентрация ингибитора, моль/л	Толщина, нм			
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> *	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub>
0.0001	270±30	640±70	-	-
0.0005	265±29	630±70	660±73	290±32
0.001	270±30	490±54	670±74	300±33
0.005	-	-	690±76	210±23

Следует отметить, что при гидрохимическом осаждении в восстановительной среде аскорбиновой кислоты толщина пленок PbSe не зависит от содержания антиоксиданта в реакторе в рассматриваемом диапазоне концентраций (0.0001-0.001 моль/л), составляя ~270 нм. При увеличении концентрации антиоксиданта SnCl<sub>2</sub> от 0.001 моль/л до 0.005 моль/л наблюдается снижение толщины пленки селенида свинца с 300 до 210 нм, что может быть связано с формированием дополнительных центров фазообразования в объеме реакционного раствора за счет соединений олова.

Проведенные кинетические исследования позволили определить оптимальные концентрации антиоксидантов для гидрохимического осаждения пленок PbSe, которые составили, моль/л: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – 0.001, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – 0.0001, смесь Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> – 0.001 и 0.0001 соответственно, SnCl<sub>2</sub> – 0.001.

Кроме того, кинетические исследования образования твердой фазы PbSe при самопроизвольном зарождении в присутствии обсуждаемых ингибиторов выявили различия в скорости гидрохимического осаждения. Заменяя, ранее используемый антиоксидант Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> на одну из восстановительных систем, содержащих C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> либо SnCl<sub>2</sub> в приведенных выше количествах, можно варьировать скорость высвобождения Se<sup>2-</sup>-ионов в раствор и таким образом контролировать пересыщение по фазе PbSe. Вследствие этого изменяется кинетика процесса осаждения, что приводит к существенному

различию толщины синтезируемых слоев.

Процесс гидрохимического осаждения характеризуется формированием твердой фазы селенида металла в исходном растворе при взаимодействии растворов прекурсоров. Изменение процесса взаимодействия исходных компонентов неизменно влечет за собой изменение механизмов зародышеобразования твердой фазы, что в итоге приводит к формированию различной морфологии пленок и, соответственно, их электрофизических свойств.

Существующие представления о возможных механизмах взаимодействия солей металлов с тиомочевинной (аналога селеномочевины) при гидрохимическом осаждении сульфидов металлов достаточно подробно изложены в монографиях [126,240]. Различия в предложенных схемах осаждения пленок сульфидов металлов, базирующиеся либо на способности тиомочевины к гидролитическому разложению с образованием сульфидной серы, либо на образовании промежуточных реакционных комплексов, учитывая высокую лигандную активность халькогенизатора за счет образования координационной связи металл–сера, не являются принципиальными, они лишь дополняют друг друга. Особое внимание уделяется роли коллоидно-мицеллярных составляющих растворов, т.е. образующимся в процессе синтеза коллоидным фазам гидроксидов металлов, вопросам агрегирования первичных частиц и их структурирования при формировании пленок [233].

При рассмотрении механизма зарождения и роста пленок селенида свинца при гидрохимическом осаждении был использован предложенный в [126,240] подход. Однако, несмотря на то, что селеномочевина является аналогом тиомочевины, водные растворы селеномочевины, как отмечалось в гл. 3, менее устойчивы. Дополнительное введение ингибиторов окисления селеномочевины может существенно повлиять на развитие процесса осаждения. Ценную информацию для выяснения различий в зарождении и росте тонких пленок PbSe гидрохимическим осаждением может дать исследование распределения частиц в реакционной смеси по их геометрическим размерам и содержанию в присутствии добавок  $C_6H_8O_6$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$  и  $SnCl_2$  в реакторе.

## 4.2. Особенности зарождения и роста пленок в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевины

Особый интерес представляет начальная стадия процесса гидрохимического осаждения селенида свинца, т.е. коллоидные растворы, возникающие при смешении прекурсоров-реагентов. Процесс начинается с появления частиц PbSe, размеры которых находятся в нанодиапазоне. Оценку размеров частиц селенида свинца и их содержания в дисперсной системе проводили методом динамического рассеивания света на анализаторе размера частиц серии PhotocorCompact, а обработку результатов осуществляли с помощью программы DynaLS 2.8.3.

Результаты исследований приведены на рисунках 4.4-4.7 в виде функций размерного распределения частиц PbSe в растворе через 15 с, 30 с, 1 мин от начала процесса смешения компонентов реакционной смеси. Этому промежутку времени характерен активный процесс зарождения твердой фазы селенида свинца. После минутного осаждения процесс стабилизируется, и наблюдаемое распределение частиц по размерам практически не меняется, увеличивается лишь доля фракций с диаметром частиц более 1000 нм, которые не участвуют в наращивании пленки, а седиментируют на дно реактора в виде осадка.

Кинетическими исследованиями гидрохимического осаждения селенида свинца в присутствии сульфита натрия показано увеличение скорости реакции (4.1) с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в реакционной смеси. Это связано с образованием, как отмечают авторы [233], коллоидных частиц  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  после сливания прекурсоров-реагентов. Этому процессу способствует гидролиз сульфита натрия, сопровождающийся увеличением концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов. Можно также предположить образование в реакторе сульфита и сульфата свинца. Однако сравнение показателей произведений растворимости  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ( $\text{pPP} = 19.7$ ),  $\text{PbSO}_3$  ( $\text{pPP} = 11.7$ ),  $\text{PbSO}_4$  ( $\text{pPP} = 7.73$ ) [153] указывает на то, что наиболее вероятно образование гидроксида свинца, поскольку величина его произведения растворимости на несколько порядков меньше. Но нельзя исключать возможности образования и малорастворимых соединений  $\text{PbSO}_3$  и

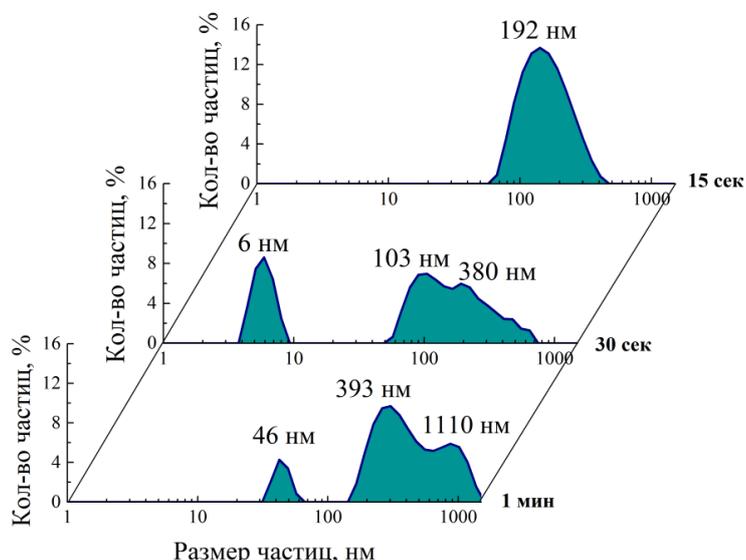
PbSO<sub>4</sub>. Наиболее полную информацию об участии фазы гидроксидов в процессах зародышеобразования сульфида и селенида свинца дают публикации [8,97,238].

Зарождение твердой фазы PbSe по гидроксидной схеме подтверждается нашими наблюдениями за реакционными растворами, содержащими Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. После сливания всех реагентов наблюдается увеличение мутности раствора и формирование белого осадка гидроксида свинца. Коллоидные частицы Pb(OH)<sub>2</sub> играют роль первичных зародышей и центров нуклеации селенида свинца. К 15-й секунде осаждения наблюдается увеличение диапазона частиц по размерам – от 60 до 500 нм со средним размером 192 нм (рисунок 4.4 а). Подобное размерное распределение коллоидных агрегатов связано с началом процесса селенизации гидроксидных зародышей и их агломерацией. С 30-ой секунды обращает на себя внимание присутствие в растворе двух фракций – нанодисперсной со средним размером 6 нм и более крупных агрегатов от 50 до 800 нм. Присутствие частиц нанодиапазона ~6 нм и ~46 нм к 1 минуте синтеза говорит о параллельно протекающем процессе зародышеобразования фазы PbSe. Доля этих фракций с течением времени убывает ввиду снижения пересыщения в системе. Бимодальное распределение частиц, как видим, обусловлено образованием наряду с наночастицами более крупных агрегатов за счет селенизации гидроксидных зародышей и их коагуляции.

Процесс образования гидроксо-коллоидных частиц происходит одновременно как в объеме раствора, так и на поверхности ситалловой подложки. Поэтому наращивание слоя происходит с участием двух основных процессов. Во-первых, находящиеся на подложке частицы Pb(OH)<sub>2</sub> выступают центрами зародышеобразования селенида свинца, за счет селенизации гидроксида. Параллельно этому процессу происходит ассоциация формируемых в объеме раствора коллоидных частиц с последующим образованием блочных структур, которые постепенно кристаллизуются. В дальнейшем рост пленки будет осуществляться с активным участием именно коллоидных кластеров в связи со снижением пересыщения по PbSe, что также подтверждается кинетикой роста пленок (рисунок 4.3). Описанный механизм зародышеобразования фазы PbSe на

подложке и в объеме реакционной смеси, содержащей  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , проиллюстрирован на рисунке 4.4 б.

а



б

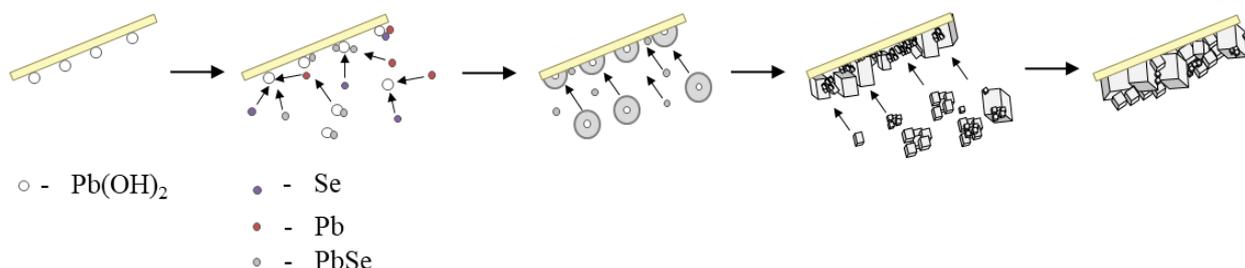


Рисунок 4.4 – Распределение наночастиц и агломератов по размерам в реакционной смеси спустя 15 с, 30 с и 1 мин от начала гидрохимического осаждения  $\text{PbSe}$  в присутствии ингибитора окисления селеномочевины  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (а); схема формирования пленки  $\text{PbSe}$  на поверхности ситалловой подложки (б)

Как отмечалось в п. 4.1, процесс образования селенида свинца в присутствии аскорбиновой кислоты энергетически менее выгоден, так как в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  образуется недостаточное количество коллоидного гидроксида свинца. Формирование твердой фазы  $\text{PbSe}$  в таком случае осуществляется преимущественно за счет комплексных форм ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_n^{2-n}$ , молекул селеномочевины и их концентрационных флуктуаций в реакционном объеме при броуновском движении (рисунок 4.5). Диапазон

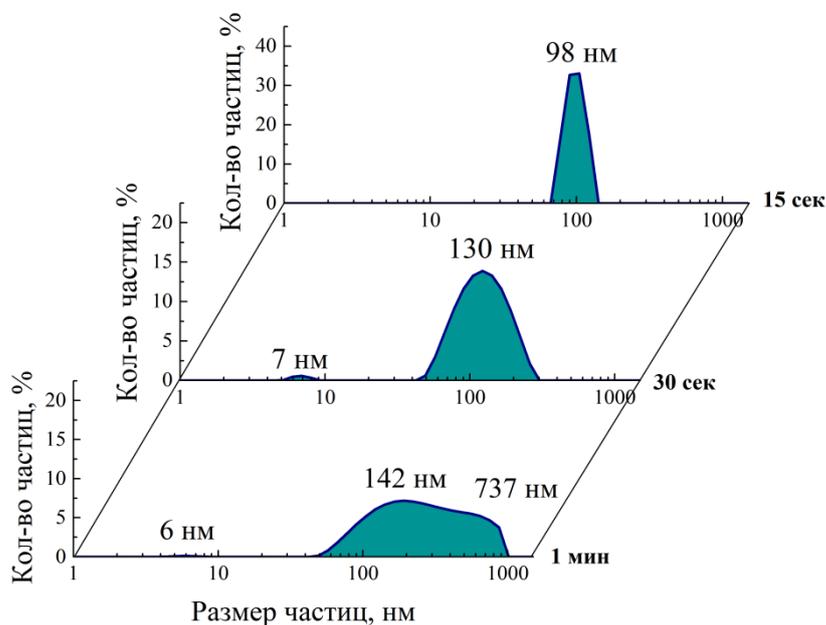
распределения частиц в объеме по размерам к 15-й секунде достаточно узкий – от 90 до 110 нм со средним размером, равным 98 нм (рисунок 4.5 *a*), что является свидетельством подобного механизма.

Зарождение пленки селенида свинца на поверхности подложки и прочность ее сцепления с ней обеспечивают гидроксо-группы, присутствие которых обусловлено гидрофильным характером ситалловой подложки и протопфильным поведением добавляемого в реакционную смесь этилендиамина. Поверхность подложки свободно покрывается тонким слоем гидроксида, способного адсорбировать селеномочевину с последующим образованием координационных связей между атомами Pb и Se, что в итоге приводит к селенизации гидроксидного подслоя. Основным отличием зародышеобразования в присутствии аскорбиновой кислоты в реакционной смеси является меньшее количество гидроксидных форм металла в растворе, чем при добавке  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , что приводит к формированию меньших по размеру фракций частиц. На 30-той секунде наблюдается присутствие  $\sim 1\%$  наночастиц размером 6-10 нм и агрегатов 40-300 (со средним диаметром 130 нм). Спустя 1 минуту от начала процесса диапазон образуемых в растворе частиц расширяется от 50 до 1000 нм с максимумами при 142 нм и 737 нм, доля которых составляет 8 % и 6 % соответственно. В то же время доля микродисперсных фракций в растворе, содержащем сульфит натрия, возрастает. При этом обнаружены максимумы функций распределения частиц по размерам 393 нм (11 %) и 1110 нм (6 %).

Обращает на себя внимание то, что в случае использования аскорбиновой кислоты в качестве антиоксиданта наблюдается значительно меньшее количество нанодисперсной фазы в объеме раствора, чем в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Это означает, что в рассматриваемой системе более интенсивно протекает агрегация частиц, а также усиливается вторичное зародышеобразование. Оба процесса приводят к перераспределению образующейся селенидной фазы в объем раствора, на что указывает уменьшение толщины пленок, полученных в присутствии аскорбиновой кислоты. Относительно механизма формирования пленки селенида

свинца в этом случае можно также предположить возрастание вклада в процесс ионно-молекулярного механизма.

*а*



*б*

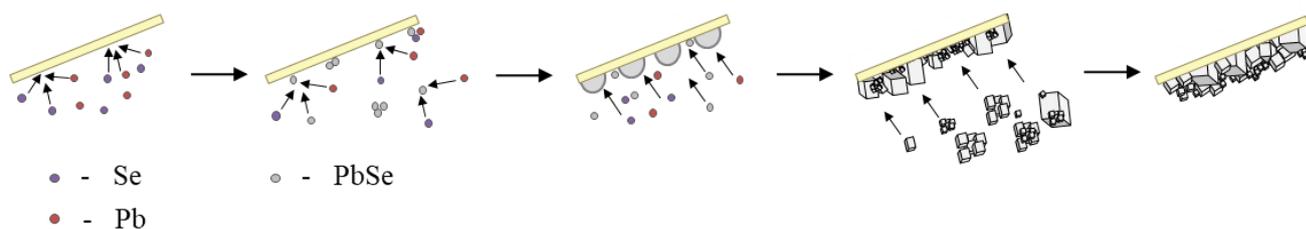


Рисунок 4.5 – Распределение наночастиц и агломератов по размерам в реакционной смеси спустя 15 с, 30 с и 1 мин от начала гидрохимического осаждения PbSe в присутствии  $C_6H_8O_6$  (*а*); схема механизма формирования пленки PbSe на поверхности ситалловой подложки (*б*)

При совместном применении двух антиоксидантов 0.001 моль/л  $Na_2SO_3$  и 0.0001 моль/л  $C_6H_8O_6$  энергия активации гидрохимического осаждения селенида свинца практически соответствует энергии активации при использовании индивидуального сульфита натрия (~26 Дж/моль). Однако константа скорости реакции снижается практически в 2 раза, свидетельствуя о снижении скорости гидролитического разложения селеномочевины, в результате чего замедляется высвобождение  $Se^{2-}$ -ионов в реакционное пространство. Поэтому, как видно из

рисунка 4.6 а, к 15 секунде наблюдается присутствие только наночастиц размером 2 нм, т.е. смесь введенных ингибиторов повышает устойчивость коллоидного раствора. К 30 секунде наночастицы увеличиваются до 200-550 нм, причем наблюдается одномодальное распределение частиц по размерам. Схема формирования пленки PbSe на поверхности ситалловой подложки в данном случае аналогична схеме, приведенной для Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> на рисунке 4.4 б, поскольку содержание сульфита натрия в 10 раз превышает концентрацию аскорбиновой кислоты в смеси.

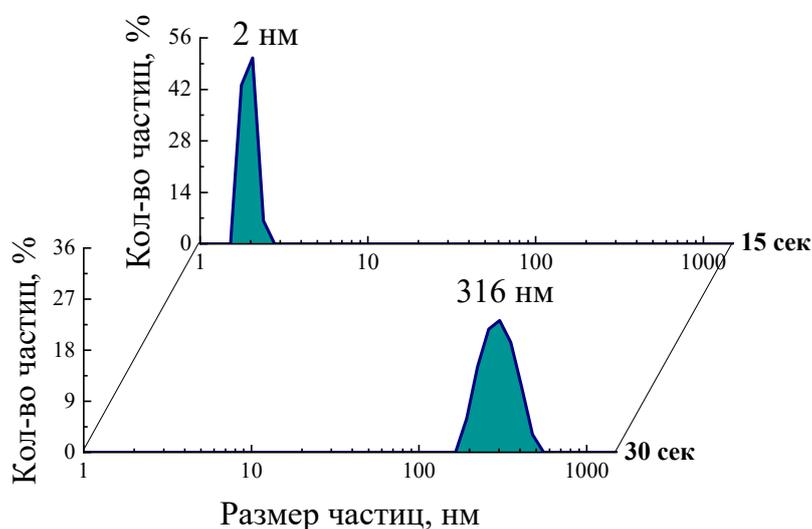


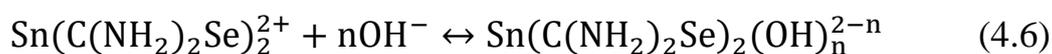
Рисунок 4.6 – Распределение наночастиц и агломератов по размерам в реакционной смеси спустя 15 с и 30 с от начала гидрохимического осаждения PbSe в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>

Присутствие в растворе в качестве антиоксиданта хлорида олова (II) также способствует увеличению скорости реакции при повышении его концентрации, что может быть связано с дополнительным формированием частиц твердой фазы при взаимодействии SnCl<sub>2</sub> с компонентами раствора. Однако, в отличие от использования ингибиторов Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, толщина осажденных пленок в этом случае меньше в ~2 раза, что указывает на изменение механизма образования коллоидных кластеров в растворе.

Исследование кинетики роста частиц в объеме реакционного раствора, содержащего хлорид олова, показало наличие индукционного периода, который длится около 30 секунд (рисунок 4.7 а). К этому моменту отмечается формирование частиц нанометрового диапазона размером от 1 до 12 нм. На 1-ой минуте процесса осаждения в растворе присутствуют две фракции: наночастицы размером 7 нм (~3%), и частицы, укрупненные до 120 нм, доля которых составляет около 20%.

Рассмотрим, какие процессы возможны в реакционной смеси, содержащей соль свинца, ацетат натрия и этилендиамин в присутствии хлорида олова (II). В водном растворе соли олова подвергаются гидролизу с образованием моно- и полиядерных гидроксокомплексов [241] и труднорастворимых основных солей типа  $\text{SnOHCl}$  [242,243]. Кроме того, из литературы известно [196,197] о возможности образования координационного соединения  $\text{SnCl}_2\cdot\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{Se}$ , однако сведения об его устойчивости в публикациях не приводятся. При смешении водных растворов селеномочевины с хлоридом олова (II) в [195] отмечено выделение желтого осадка, который был идентифицирован как комплексное соединение  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{Se}$ .

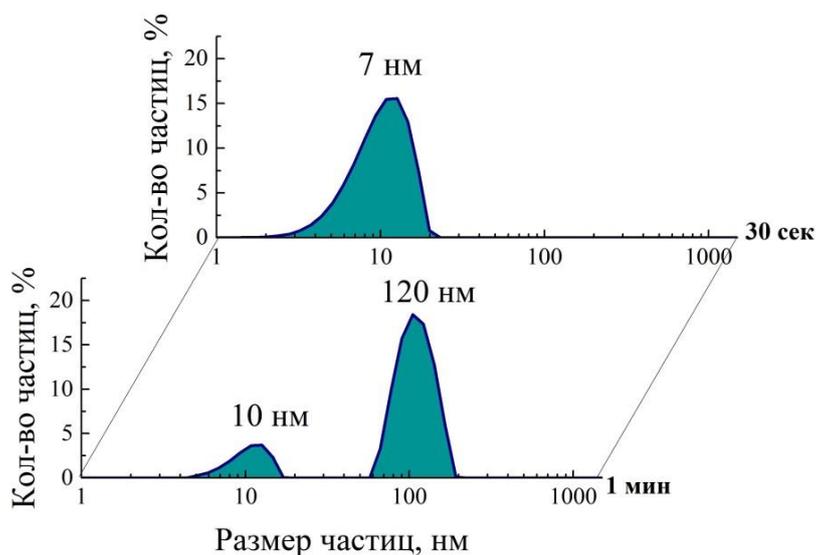
Как отмечалось ранее, в реакционную ванну, содержащую соль свинца, ацетат натрия и этилендиамин, вводили отдельно приготовленную смесь ингибитора ( $\text{SnCl}_2$ ) с водным раствором селеномочевины желтоватого оттенка, что позволяет предположить образование комплекса  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{Se}$ . Этот процесс можно записать следующим образом



Гидроксокомплексы, малорастворимые соединения олова, а также образующиеся наночастицы  $\text{Sn}(\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{Se})_2(\text{OH})_n^{2-n}$  могут выступать центрами нуклеации, а за счет способности олова присоединять одновременно несколько  $\text{OH}^-$ -групп образуется разветвленная структура, разными частями которой происходит сорбция первичных частиц селенида свинца из раствора. В результате в реакторе на протяжении всего процесса наблюдается присутствие двух

основных фракций: с размерами частиц менее 10 нм и более крупных ( $\geq 200$  нм). За счет снижения пересыщения в растворе содержание первой фракции постепенно снижается. При этом размеры второй увеличиваются за счет агрегации частиц.

*а*



*б*

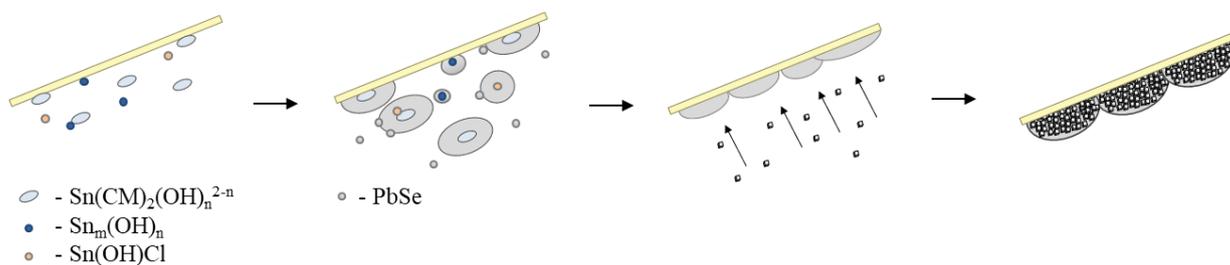


Рисунок 4.7 – Распределение наночастиц и агломератов по размерам в реакционной смеси спустя 30 с и 1 мин от начала гидрохимического осаждения  $\text{PbSe}$  в присутствии антиоксиданта  $\text{SnCl}_2$  (*а*); схема механизма формирования пленки  $\text{PbSe}$  на поверхности ситалловой подложки (*б*).

Участие в наращивании тонкопленочных слоев  $\text{PbSe}$  коллоидных агрегатов в присутствии всех исследуемых антиоксидантов подтверждают микроизображения пленок при меньшем увеличении (в 20 000 раз), которые приведены на рисунке 4.8.

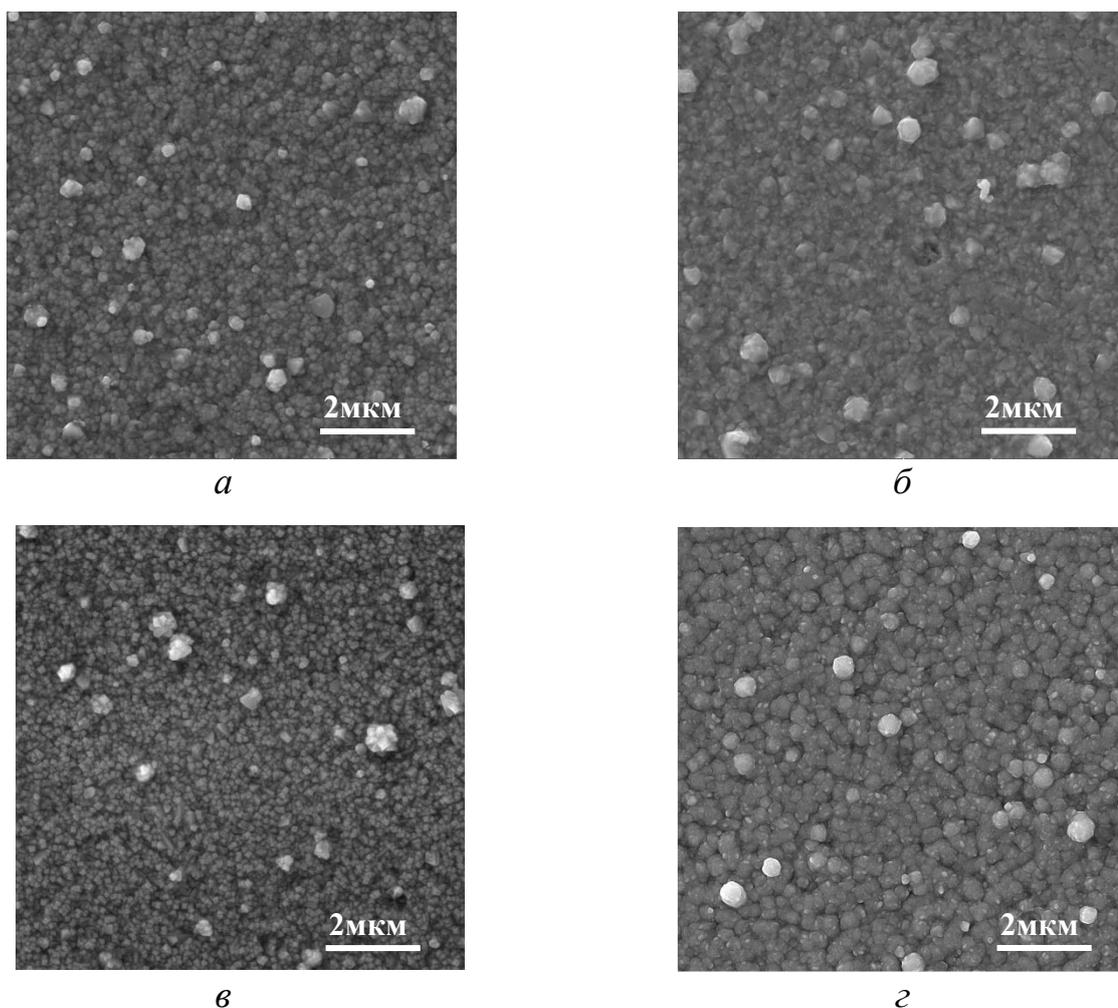


Рисунок 4.8 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbSe, синтезированных в присутствии антиоксидантов:

*a* –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; *б* –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ; *в* –  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ; *г* –  $\text{SnCl}_2$ .

Увеличение 20000 крат.

Для всех пленочных образцов характерно присутствие на поверхности глобульных образований, форма которых близка к сферической. Подобные агрегаты хаотично покрывают поверхность пленки, а их размер близок наблюдаемым в растворе коллоидным частицам (рисунок 4.4-4.7).

Следует выделить пленку PbSe, полученную при добавлении в реакционную ванну аскорбиновой кислоты. В составе тонкопленочного покрытия наблюдается увеличенное количество сферических частиц по сравнению с пленочными образцами, синтезированными в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ . Это может быть связано с тем, что в случае использования аскорбиновой кислоты наблюдается четкое разделение во времени между преобладающими механизмами роста слоя: ионно-молекулярным на первом этапе синтеза и адсорбционно-агрегативным после завершения химической реакции образования селенида. За счет того, что при введении в реакционный раствор добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$  дополнительно образуются частицы новых фаз, влияние агрегатов коллоидной природы на рост пленок значительней.

Таким образом, полученные результаты показывают, что основное влияние на процесс образования селенида свинца исследуемые ингибиторы окисления селеномочевины оказывают на стадии зародышеобразования, т. е. в течение 1-ой минуты гидрохимического осаждения  $\text{PbSe}$ . На этом этапе определяются преимущественная ориентация кристаллитов пленки и их форма.

#### **4.3. Исследование состава и структуры пленок $\text{PbSe}$ , полученных в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевины**

Проведенные кинетические исследования явно демонстрируют влияние природы антиоксиданта на процесс гидрохимического осаждения пленок селенида свинца, которое проявляется уже при их концентрациях  $\sim 0.001$  моль/л. В связи с этим, следует ожидать образование пленок  $\text{PbSe}$  различной морфологии.

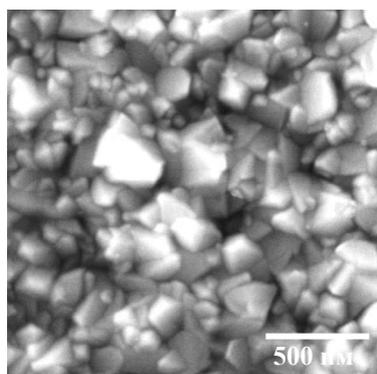
Для изучения строения отдельных агрегатов и демонстрации распределения частиц по размерам были проведены электронно-микроскопические исследования тонкопленочных слоев  $\text{PbSe}$ , осажденных из реакционных смесей, содержащих различные антиоксиданты селеномочевины, с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 LMU.

Рисунок 4.9 иллюстрирует микроизображения пленок  $\text{PbSe}$ , гидрохимически осажденных на ситалловые подложки, и значительное различие гранулометрического состава наночастиц и агломератов, формирующих пленки в присутствии аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (а, д), сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (б, е),

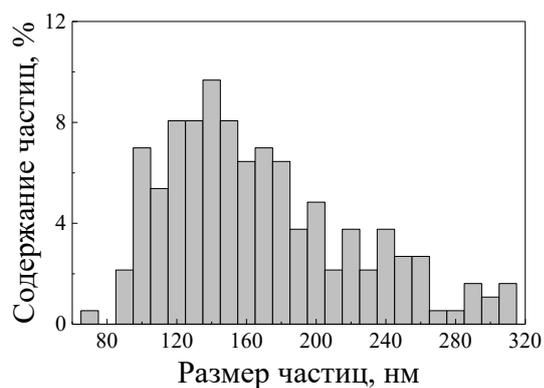
их смеси  $C_6H_8O_6+Na_2SO_3$  (в,ж) и хлорида олова  $SnCl_2$  (з,з). Здесь же приведены гистограммы распределения частиц по размерам, полученные путем обработки микроизображений с помощью программы Measurer 1.00 и с дальнейшей обработкой данных в программе Origin 9.5.

Из представленных микроизображений видно, что природа антиоксиданта в реакционной ванне существенно влияет на архитектуру и размеры кристаллитов пленок селенида свинца (рисунок 4.9 а-з). Осаждение пленки PbSe в присутствии аскорбиновой кислоты сопровождается образованием достаточно крупных кристаллитов и формированием между ними пластинчатых структур, а также расположенных перпендикулярно подложке пирамидок со скругленными краями (рисунок 4.9 а). Обычно поликристаллическая кристаллизация обеспечивает образование плотной микроструктуры тонкопленочного покрытия. В составе пленки PbSe, полученной из раствора, содержащего  $Na_2SO_3$ , наблюдаются кристаллиты, имеющие форму усеченных пирамидок (рисунок 4.9 б). Сульфит натрия по сравнению с аскорбиновой кислотой способствует повышению скорости гидролитического разложения селеномочевины, за счет чего наращивание пленки происходит быстрее. Об этом свидетельствует максимальная толщина полученных пленок (таблица 4.3).

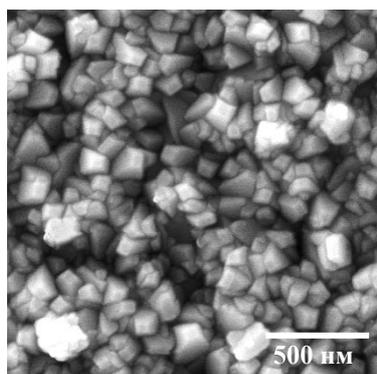
При совместном присутствии в реакторе  $Na_2SO_3$  и  $C_6H_8O_6$  процесс формирования пленки с увеличением концентрации аскорбиновой кислоты замедляется по сравнению с индивидуальными антиоксидантами, в результате усеченные пирамидки превращаются в близкие по размеру вертикально расположенные параллелепипеды (рисунок 4.9 в).



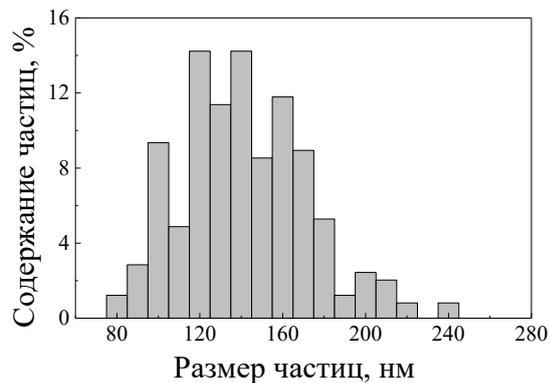
а



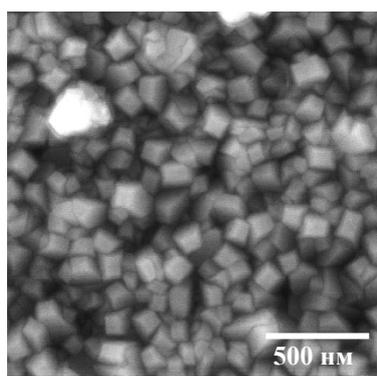
д



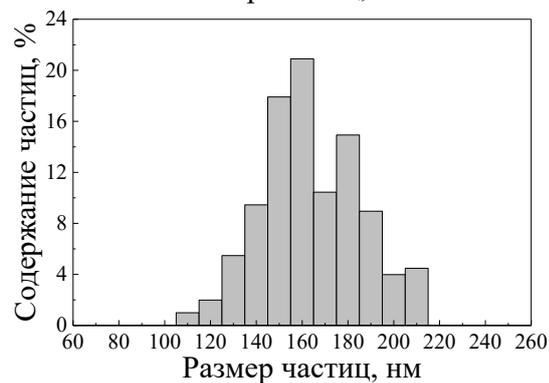
б



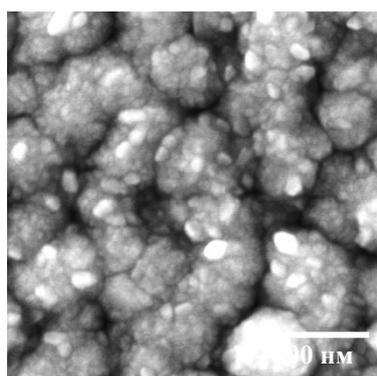
е



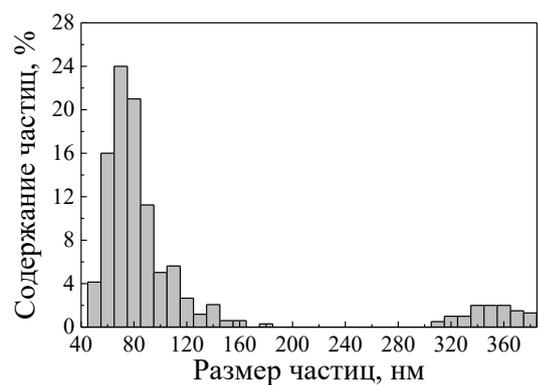
в



ж



з



з

Рисунок 4.9 – Электронно-микроскопические изображения пленок PbSe, синтезированных из этилендиамин-ацетатной реакционной системы при 308 К в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевины и гистограммы распределения частиц по размерам:  
 а, з –  $C_6H_8O_6$ ; б, е –  $Na_2SO_3$ ; в, ж –  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ; з, з –  $SnCl_2$ .

Гистограммы распределения частиц, формирующих пленку селенида свинца, полученную из реакционной смеси, содержащей  $C_6H_8O_6$  (рисунок 4.9 д) и сульфит натрия  $Na_2SO_3$  (рисунок 4.9 е), по размерам являются полимодальными.

При использовании аскорбиновой кислоты в качестве антиоксиданта селеномочевины на гистограмме наблюдается 7 четко выраженных максимумов (рисунок 4.9 д): 100 нм (7 %); 140 нм (10 %); 170 нм (7 %); 200 нм (5 %); 220 и 240 нм (по 4 %); 280 (2 %) нм.

В восстановительной среде сульфита натрия образуется пленка селенида свинца, для которой на функции распределения частиц обнаружено 5 максимумов (рисунок 4.9 е): 100 нм (10 %); 120 нм (15 %); 140 нм (15 %); 160 нм (12 %); 200 нм (2 %). По виду функции распределения частиц по размерам можно судить о превалирующем механизме формирования слоя селенида свинца. Большой разброс в размерах кристаллитов является следствием множественного зародышеобразования фазы  $PbSe$  как в объеме раствора, так и на поверхности подложки, что особенно характерно при введении в реактор  $C_6H_8O_6$  и в меньшей степени в случае  $Na_2SO_3$ .

Гистограмма дисперсности зеренной структуры тонкопленочного покрытия  $PbSe$ , синтезированного из реакционной ванны со смесью антиоксидантов  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ , является бимодальной, что свидетельствует о формировании более однородной микроструктуры (рисунок 4.9 ж). На гистограмме видны два максимума, с соответствующими размерами кристаллитов 160 нм и 180 нм.

Размер частиц нанодисперсной фракции, которая составляет не более 1%, увеличиваются от 70 нм ( $C_6H_8O_6$ ), до 100 нм ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ), а размеры агрегатов частиц в этом ряду, наоборот, уменьшаются от 290-310 нм (~5 %) до 200-210 нм (~10 %).

Более существенно изменяется формирование пленки  $PbSe$ , осажденной из реакционной смеси, содержащей в качестве антиоксиданта хлорид олова (II). Об этом свидетельствует рыхлая структура пленки (рисунок 4.9 з), сформированная из неоднородных глобул сфероподобной и эллипсоидной формы с размерами 300-400 нм. Причем наблюдаемые глобулы состоят из множества более мелких

частиц пластинчатой и шарообразной формы размером 60-90 нм. Образование подобной архитектуры связано с тем, что в щелочной среде соли олова (II) подвергаются гидролизу с образованием полиядерных гидроксокомплексов, обладающих разветвленной структурой с множественными центрами зародышеобразования. Анализ микрофотографий и бимодальное распределение частиц по размерам показывает, что пленка преимущественно сформирована из наночастиц со средним диаметром около 70 нм и их агрегатов ~140 нм. Причем нанодисперсная фракция (50-100 нм) составляет до 90 % (рисунок 4.9 з).

Таким образом, наиболее однородная по размерам кристаллитов пленка селенида свинца образуется при гидрохимическом осаждении из реакционной смеси, содержащей смесь антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Наблюдаемое полимодальное и в меньшей мере бимодальное распределение частиц по размерам обеспечивает плотноупакованную структуру осаждаемых слоев, наиболее характерная из которых получена для пленок, синтезированных из растворов с аскорбиновой кислотой.

Для изучения кристаллической структуры и фазового состава пленок PbSe, синтезированных из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси в присутствии различных ингибиторов ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ ), использовали метод рентгеновской дифракции. Рентгеновские исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-4 в  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов  $2\theta$  от 15 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$  и временем экспозиции 7.2 сек в точке.

На рентгенограммах пленок PbSe, полученных из всех четырех рецептов (рисунок 4.10), присутствуют дифракционные отражения кубической фазы (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) со структурой B1 (PDF Card N 03-065-0133). Следует обратить внимание, что других соединений в составе свежесозаженных пленок не обнаружено.

Особенно это важно при использовании в реакционной смеси антиоксидантов селеномочевины, содержащих сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , поскольку существует, как отмечалось ранее, вероятность образования  $\text{PbSO}_3$  и  $\text{PbSO}_4$ .

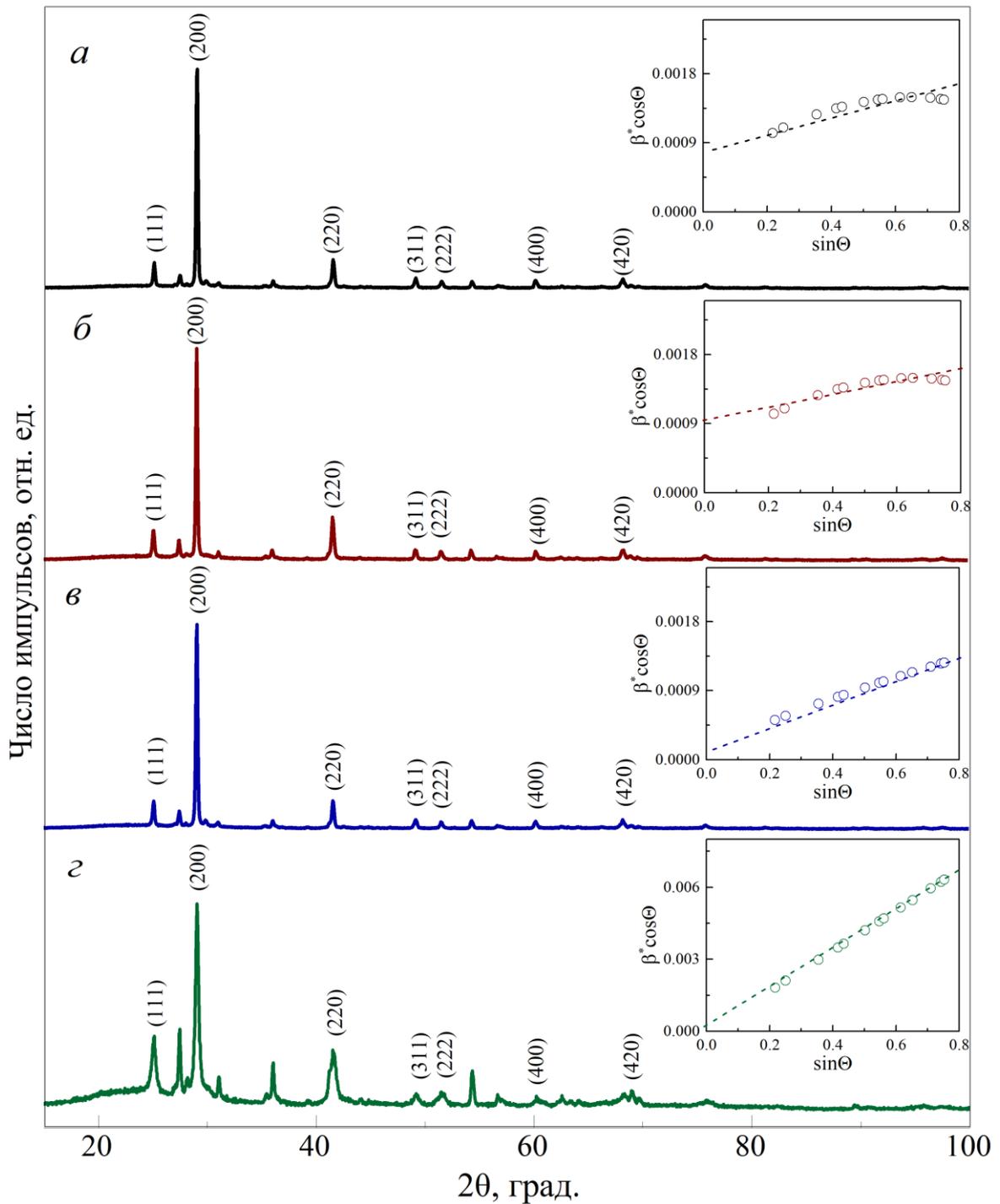


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы пленок PbSe, осажденных в присутствии ингибиторов окисления селеномочевины:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (*a*),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (*б*),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (*в*) и  $\text{SnCl}_2$  (*г*). Необозначенные рефлексы – отражения от ситалловой подложки. На вставках показаны оценки среднего размера областей когерентного рассеяния по уширению неперекрывающихся дифракционных отражений

Таким образом, добавка 0.001 моль/л этого восстановителя является оптимальной с точки зрения ингибирования процесса окисления селеномочевины с одновременным обеспечением фазовой чистоты пленки PbSe.

Определение параметров кристаллической решетки фаз и уточнение структуры пленок проводили с помощью полнопрофильного анализа Ритвелда [244] и программного пакета FullProf [245]. Профиль дифракционных отражений тонкопленочных образцов моделировали функцией псевдо-Фойгта. Для получения достоверных данных при моделировании теоретического профиля рентгенограмм в расчетах помимо принадлежащих пленке фаз учитывали присутствие фаз ситалловой подложки, основу которой составляют рутил TiO<sub>2</sub> (PDF Card N 96-900-4143), оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF Card N 96-901-5977) и SiO<sub>2</sub> (PDF Card N 96-900-0521). В такой многофазной модели при уточнении профилей рентгенограмм было достигнуто хорошее согласие между расчетом и экспериментом.

Для качественной и визуальной оценки размера области когерентного рассеивания (ОКР), которая численно равна среднему размеру кристаллитов, и деформационных микронапряжений использовали традиционное уравнение Уильямсона-Холла [246]

$$\Delta\Theta \cdot \cos\Theta = 0.9\lambda/D + 4\varepsilon \cdot \sin\Theta \quad (4.7)$$

где  $\Delta\Theta$  – полуширина дифракционного отражения, измеренное в радианах;  $D$  – средний размер ОКР, нм;  $\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения (для  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения  $\lambda = 0.1154$  нм); 0.9 – коэффициент на отклонение от сферической формы частиц;  $\varepsilon$  – микронапряжения.

Определение среднего размера частиц в пленке селенида свинца проводили по формуле Дебая-Шерера  $\langle D \rangle = 0.9/\beta^* \cos\Theta_{s=0}$  [247] при экстраполяции зависимости приведенного уширения на значение  $s = 0$ , а величину микронапряжений  $\varepsilon$  определяли из угла наклона  $\varphi$  этой зависимости как  $\varepsilon = [(\text{tg}\varphi)/2] \cdot 100\%$  [248].

Выражение для определения коэффициента текстуры  $TC_{h_i k_i l_i}$  [249]

$$TC_{h_i k_i l_i} = \frac{\frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)}} \quad (4.8)$$

где  $I(h_i k_i l_i)$  и  $I_0(h_i k_i l_i)$  – интенсивности исследуемого образца и теоретического профиля рентгенограммы.  $n$  – общее число рефлексов, используемое в расчете  $TC_{h_i k_i l_i}$ .

Расчет степени текстурированности пленок PbSe показал, что все образцы имеют преимущественную ориентацию кристаллитов (200) в плоскости подложки (таблица 4.4). Приведенные в таблице размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), полученные из рентгеновских данных, хорошо согласуются со средними размерами частиц, определенными с помощью растровой микроскопии (см. рисунок 4.4). Исключением является пленка PbSe, синтезированная из реакционной смеси, содержащей аскорбиновую кислоту. ОКР (435 нм) для этой пленки селенида свинца превышает в  $\sim 2.7$  раза размер частиц, наблюдаемый на SEM-изображениях (164 нм).

Связанно это с тем, что методом рентгеновской дифракции определяются средние размеры частиц по всему объему материала, в то время как электронно-микроскопические изображения позволяют подробнее рассмотреть лишь поверхность исследуемых образцов. Возможно, основной рост толщины пленок PbSe в восстановительной среде аскорбиновой кислоты происходит за счет более крупных по размеру частиц  $\sim 435$  нм, а меньшие по размеру агрегаты образуются в результате реализации процесса вторичного множественного зародышеобразования на поверхности осаждаемых слоев.

Обращает на себя внимание увеличение микронапряжений пленок, синтезированных с аскорбиновой кислотой и в особенности с использованием  $\text{SnCl}_2$ , которые равны соответственно 0.054% и 0.325%. Эти пленки содержат соответственно 17% и 90% нанодисперсной фазы. С увеличением процентного содержания наночастиц в структуре образцов увеличиваются межзеренные границы, которые создают значительные микронапряжения [1,85,250].

Параметры кристаллической решетки пленок селенида свинца равны  $6.1531 \pm 0.0001$  Å,  $6.1472 \pm 0.0001$  Å,  $6.1399 \pm 0.0002$  Å и  $6.1367 \pm 0.0002$  Å для образцов, синтезированных в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$  соответственно.

Таблица 4.4 – Структурные параметры пленок PbSe, синтезированных в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевинны

Антиоксидант	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Аскорбиновая кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	$\text{SnCl}_2$
$a$ , Å	$6.1531 \pm 0.0001$	$6.1472 \pm 0.0001$	$6.1399 \pm 0.0002$	$6.1367 \pm 0.0002$
Размер ОКР, нм	$196 \pm 1$	$135 \pm 2$	$435 \pm 4$	$40 \pm 1$
$T_{[200]}$	$0.993 \pm 0.012$	$0.998 \pm 0.013$	$0.999 \pm 0.012$	$0.952 \pm 0.017$
Микронапряжения $\varepsilon$ , %	$0.026 \pm 0.001$	$0.034 \pm 0.001$	$0.054 \pm 0.001$	$0.325 \pm 0.002$

В литературе приводятся следующие величины периода кристаллической решетки PbSe:  $6.115$ - $6.121$  Å [251],  $6.111$ - $6.126$  Å [140],  $6.121$  Å [143]. Наиболее близкое к литературным данным является значение постоянной кристаллической решетки пленок селенида свинца, полученных в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ . Это обусловлено медленным ростом толщины пленки, обеспечивающим формирование практически бездефектной структуры.

Как было установлено по результатам элементного и рентгенофазового анализов, исследуемые образцы характеризуются стехиометрическим составом пленок и отсутствием примесных фаз. Однако, параметр кристаллической решетки пленок в зависимости от используемого антиоксиданта отличается на  $\sim 0.02$  Å. Это может быть связано с дефектами кристаллической структуры, которые проявляются при реализации различных механизмов зародышеобразования и роста пленок в присутствии того или иного

антиоксиданта. На различие в механизме зарождения твердой фазы PbSe в зависимости от используемого ингибитора указывают также результаты кинетических исследований и морфология поверхности синтезированных слоев.

К тому же наблюдается корреляция между периодом кристаллической решетки исследуемых пленок и возникающими в них микронапряжениями  $\varepsilon$ : с уменьшением  $a$  растут микронапряжения. Известно, что микронапряжения в пленках влияют на величину упругих деформаций, что особенно характерно для наноструктурированных образцов [252-254]. В работе [255] при сравнении упругих свойств тонкопленочного SnSe с аналогичными параметрами для халькогенидов свинца PbX (X = S, Se, Te) авторы пришли к выводу, что при уменьшении модуля упругости (связанного с деформациями в структуре образца) увеличивается длина связи между соседними атомами. Возможно, что возникновение микронапряжений в исследуемых пленках PbSe указывает на формирование более плотноупакованной структуры, при которой длина связи между соседними атомами сокращается, что приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки полупроводникового соединения.

#### Выводы по главе 4

1. Проведены кинетические исследования гидрохимического осаждения PbSe при самопроизвольном зарождении твердой фазы в присутствии различных ингибиторов окисления селеномочевины кислородом воздуха. Рассчитаны константы скорости реакции и энергия активации образования твердой фазы PbSe в реакционных системах, содержащих  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $25.3 \pm 0.2$  кДж/моль),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $34.8 \pm 0.3$  кДж/моль), смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $26.1 \pm 0.6$  кДж/моль) и  $\text{SnCl}_2$  ( $24.7 \pm 0.1$  кДж/моль). Выявлены различия в гидрохимическом осаждении PbSe.

2. Впервые методом динамического рассеивания света проведена оценка размеров частиц селенида свинца и их содержания на начальной стадии процесса синтеза (15 – 60 с) в этилендиамин-ацетатной реакционной системе в присутствии ингибиторов  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ . Выявлены кинетические

особенности зарождения твердой фазы PbSe в зависимости от вида антиоксиданта. Показано, что зародышеобразование и толщина пленки PbSe зависят от способности ингибиторов окисления селеномочевины взаимодействовать с компонентами реакционной системы.

3. Показано влияние веществ с различной антиоксидантной активностью на морфологию, гранулометрический, химический состав и кристаллическую структуру пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной реакционной системы. В ряду  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$  наблюдается тенденция к уменьшению периода кристаллической решетки от  $6.1531 \pm 0.0001$  до  $6.1367 \pm 0.0002$  Å и увеличению доли частиц нанодиапазона в составе слоя PbSe. Результаты оценки среднего размера частиц в пленках PbSe методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии хорошо согласуются между собой. С помощью электронной микроскопии найдены распределения частиц по размерам в пленках селенида свинца.

## ГЛАВА 5. ТЕРМОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПЛЕНОК PbSe, ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ, И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Как известно [116,256,257], свежесозаженные пленки селенида свинца без специальной операции сенсibilизации не обладают фоточувствительностью к ИК-излучению. Поэтому основной технологической операцией при формировании фотоприемников и источников ИК-излучения, работающих в области 2-5 мкм, является отжиг в кислородсодержащей атмосфере, т.е. операция термического окисления тонкопленочных слоев PbSe.

Для обеспечения активной диффузии кислорода в объем селенида свинца, играющего важную роль в очувствлении полупроводникового слоя, в публикациях [258-260] рекомендуется образцы пленок подвергать отжигу в воздушной атмосфере при температуре 673 К. Для получения необходимых электрофизических характеристик, как полагают авторы [16], необходим вакуумный отжиг при 400°C в течение нескольких часов. Некоторые же исследователи, как например [261], проводят отжиг пленок в более жестких условиях – 450°C в атмосфере O<sub>2</sub> в течение 1 часа. Однако в ряде работ [41,116,150,262] в качестве оптимальной для отжига поликристаллических слоев для достижения высоких фотоэлектрических характеристик предложено использовать более низкую температуру – 380°C.

Анализ публикаций [20,93,263,264] показал, что при термоактивации пленок селенида свинца в кислородсодержащей атмосфере происходит ряд физико-химических превращений, результатом которых является гомогенизация исходного слоя, перекристаллизация и увеличение размера кристаллитов, легирование пленок, входящими в состав атмосферы при отжиге примесями, в частности кислородом.

Кислород, по мнению авторов публикаций [265-268], является важнейшей легирующей примесью, механизм действия которой основан на формировании

акцепторных уровней в запрещенной зоне селенида свинца и оптимизации концентрации носителей заряда.

Некоторые исследователи для повышения фотоотклика дополнительно легируют слои халькогенидов свинца йодом [4,147,261,269]. Многие авторы [259,270] легирование пленок PbSe осуществляют в процессе их отжига в парах I<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Предварительные исследования фотопроводимости гидрохимически осажденных пленок PbSe показали, что легирование тонкопленочного покрытия йодом путем введения йодида аммония NH<sub>4</sub>I в реакционную смесь повышает чувствительность в несколько раз [4,116,271]. Но и в этом случае для того, чтобы обеспечить повышение фотоотклика пленок селенида свинца к ИК-излучению до уровня, свойственного лучшим зарубежным образцам с обнаружительной способностью при 293 К  $D_{\lambda_{\max}}^*$  (573 К, 1200 Гц) = (0.8–1.2)·10<sup>10</sup> см·Вт<sup>-1</sup>·Гц<sup>1/2</sup>, используется последующее проведение отжига тонкопленочного образца до 593–723 К. Таким образом, независимо от метода получения пленок селенида свинца избежать операции термического отжига не представляется возможным.

Свежеосажденные тонкие пленки PbSe, полученные нами гидрохимическим осаждением в присутствии различных ингибиторов (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> и SnCl<sub>2</sub>) окисления, также оказались не фоточувствительными.

В связи с этим в настоящей работе было проведено тщательное исследование как свежеосажденных, так и подвергнутых термическому отжигу пленок PbSe(I), а также предпринята попытка установить связь фотоэлектрических свойств с составом, морфологией и кристаллической структурой обсуждаемого полупроводникового соединения, полученного в присутствии различных антиоксидантов окисления селеномочевины кислородом воздуха, поведение которых было рассмотрено в главе 3.

### 5.1. Исследование состава и структуры свежеосажденных пленок PbSe(I)

Тонкопленочный селенид свинца получали из этилендиамин-ацетатной смеси (см. гл. 2), содержащей в качестве легирующей добавки – йодид аммония

(0.01 моль/л) и различные ингибиторы окисления селеномочевины кислородом воздуха:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (0.001 моль/л),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (0.0001 моль/л),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (0.001 моль/л и 0.0001 моль/л соответственно) и  $\text{SnCl}_2$  (0.001 моль/л) при температуре 308 К в течение 90 минут. Полученная пленка далее будет обозначаться PbSe(I).

Для оценки элементного состава, морфологии, фазового состава и кристаллической структуры синтезированных пленок PbSe(I) использовали растровую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом (EDX) и рентгеновскую дифракцию.

Результаты элементного анализа по содержанию основных элементов Pb, Se, и примесного йода I в свежесоздаваемых пленках, выполненного на микроскопе JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS IncaEnergy 250), приведены в таблице 5.1.

Элементный анализ свидетельствует о том, что пленки PbSe(I) состоят преимущественно из свинца и селена, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составляет  $50 \pm 5$  и  $50 \pm 5$  ат.% ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $48 \pm 5$  и  $41 \pm 4$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $46 \pm 5$  и  $44 \pm 4$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $47 \pm 5$  и  $42 \pm 4$  ат.% ( $\text{SnCl}_2$ ), т.е. стехиометрия наблюдается только в случае использования аскорбиновой кислоты. Соотношение между атомами Pb и Se варьируется в пределах 1.04-1.14, что может быть связано с образованием в структуре пленок примесных фаз свинца.

Таблица 5.1 – Энергодисперсионный анализ пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных антиоксидантов окисления селеномочевины

Антиоксидант	Аскорбиновая кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{SnCl}_2$
Элемент	Содержание, ат.%			
Pb	$50 \pm 5$	$48 \pm 5$	$46 \pm 5$	$47 \pm 5$
Se	$50 \pm 5$	$41 \pm 4$	$44 \pm 4$	$42 \pm 4$
I	$2 \pm 1$	$11 \pm 1$	$10 \pm 1$	$11 \pm 1$
Pb:Se	1.00	1.14	1.04	1.12

Наибольшее количество йода содержат пленки, синтезированные в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{SnCl}_2$  –  $11 \pm 1$  ат.% соответственно. Немного меньше этого элемента входит в состав образцов, синтезированных из раствора, содержащего смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  –  $10 \pm 1$  ат.%. Использование аскорбиновой кислоты в качестве антиоксиданта препятствует внедрению большого количества атомов йода в пленку, содержание которого по данным EDX-анализа составляет  $2 \pm 1$  ат.%.

Избыток свинца в составе тонкопленочного покрытия при введении в реакционную смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$  позволяет предположить, что свинец образует с йодид-ионами малорастворимые соединения  $\text{Pb}(\text{OH})\text{I}$  и  $\text{PbI}_2$ . О возможности образования этих соединений в водных растворах упоминается в работах [212,272].

На рентгенограммах синтезированных пленок  $\text{PbSe}(\text{I})$  (рисунок 5.1) присутствуют дифракционные отражения (111), (200), (220) и (311), соответствующие кубической фазе  $B1$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Периоды кристаллической решетки анализируемых образцов селенида свинца, установленные с использованием программы Fullprof, составили  $6.1298 \pm 0.0004$  Å ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $6.2519 \pm 0.0008$  Å ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $6.2659 \pm 0.0007$  Å ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $6.2488 \pm 0.0013$  Å ( $\text{SnCl}_2$ ). Наблюдается увеличение параметра решетки в зависимости от содержания в образце примеси йода. Наиболее близкое значение постоянной кристаллической решетки к литературным данным получено для пленки  $\text{PbSe}(\text{I})$ , гидрокимически осажденной в присутствии аскорбиновой кислоты:  $6.1185$  Å [117] и  $6.11$ - $6.15$  Å [212]. Зависимость параметра  $a$  от содержания йода в составе тонкопленочного слоя  $\text{PbSe}$  отмечали и авторы работы [212], исследовавшие легирование йодом гидрокимически осажденных в присутствии сульфата натрия пленок селенида свинца, но не обнаружившие на рентгенограммах рефлексов, ответственных за  $\text{PbI}_2$ .

На рентгенофазовой картине обсуждаемых пленок селенида свинца, полученных из реакционных смесей, содержащих в качестве антиоксидантов окисления селеномочевины  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , помимо

дифракционных отражений PbSe и материала ситалловой подложки присутствуют рефлексы, принадлежащие йодиду свинца PbI<sub>2</sub> (обозначены на рисунке 5.1). Наиболее характерные рефлексы йодида свинца обнаруживаются на углах  $2\theta \sim 23.61^\circ$  и  $\sim 29.70^\circ$ , относящихся к направлениям роста (101) и (103). При использовании этих антиоксидантов энергодисперсионным анализом PbSe установлено достаточно большое содержание йода в составе пленки (10-11 ат.%) в отличие от пленки, полученной в присутствии аскорбиновой кислоты, фаза PbI<sub>2</sub> в которой не обнаружена. При уточнении профилей рентгенограмм в программе FullProf было установлено, что фаза PbI<sub>2</sub> имеет гексагональную кубическую решетку и пространственную группу *P63mc* (PDF Card № 96-900-9141).

Коэффициент текстуры  $T_{[200]}$  пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии обсуждаемых антиоксидантов окисления селеномочевины, уменьшается примерно в 1.2-2.5 раза по сравнению с коэффициентом текстуры пленок, полученных из реакционной смеси в отсутствие йодида аммония (см. таблицу 4.3). Несущественно снизилась текстурированность пленок PbSe(I), полученных в присутствии аскорбиновой кислоты (с 0.72 до 0.609). При гидрохимическом осаждении в присутствии хлорида олова (II) пленок PbSe(I) происходит переориентация кристаллитов с изменением коэффициента текстуры с  $T_{[200]} = 0.604$  на  $T_{[111]} = 0.711$ , т.е. наблюдается преимущественный рост агрегатов вдоль плоскости [111].

Одинаковое соотношение интенсивностей дифракционных отражений на рентгенограммах легированных йодом пленок PbSe, синтезированных в присутствии как индивидуального Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, так и в составе смеси с C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, обусловлено преимущественной кристаллографической ориентацией наночастиц в направлениях [200] и [220]. Коэффициент текстуры этих пленок примерно одинаков и составляет 0.332-0.356.

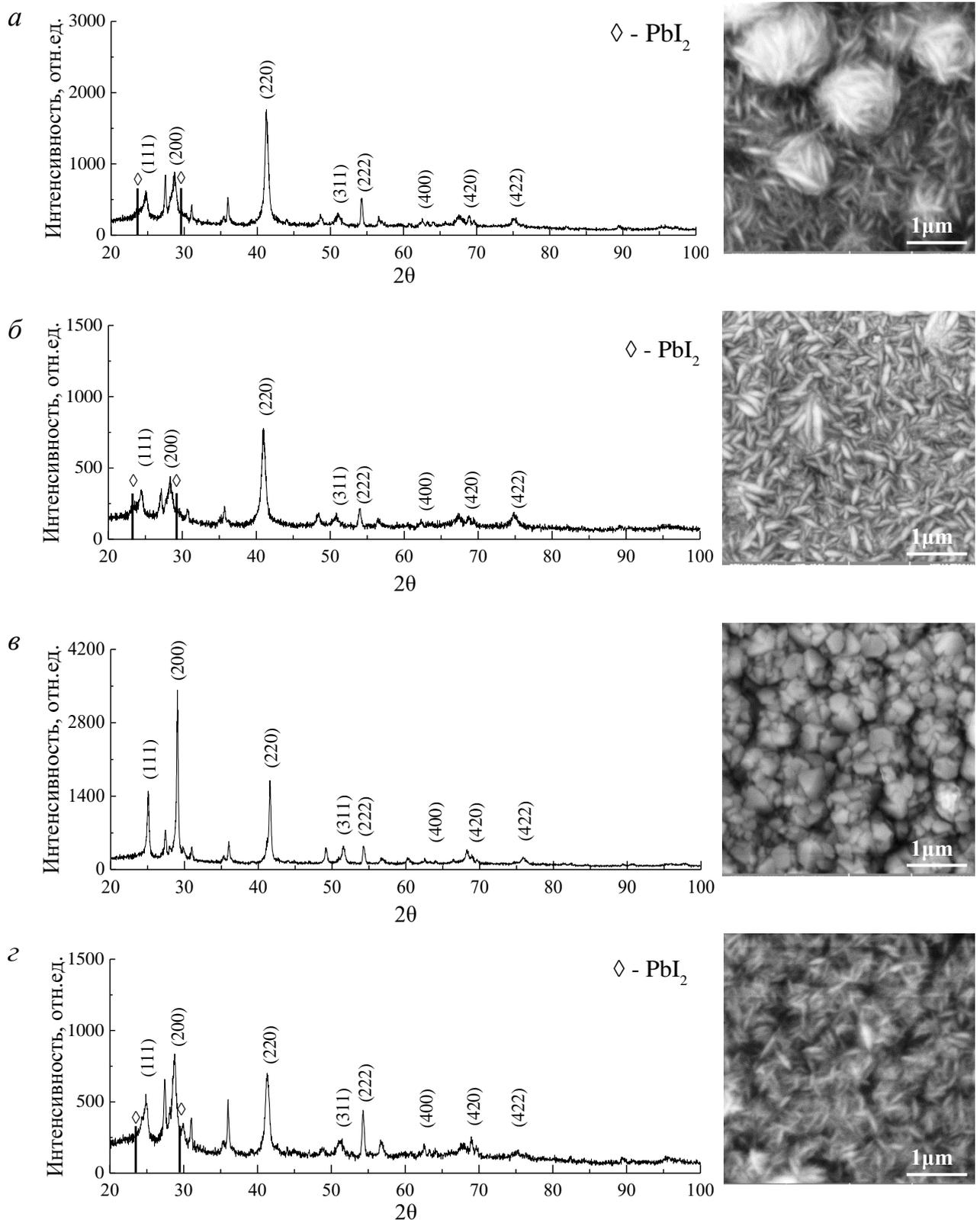


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы и микроэлектронные изображения пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии антиоксидантов: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (а), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (б), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (в) и SnCl<sub>2</sub> (г). На рентгенограмме отмечены рефлексы фазы PbSe.

Не отмеченные рефлексы относятся к материалу ситалловой подложки

Добавление к реакционному раствору  $\text{NH}_4\text{I}$  также способствует изменению структурных параметров осаждаемых слоев. Рентгеноструктурный анализ показал, что рефлексы на рентгенограммах всех пленок селенида свинца уширены из-за малого размера частиц (ОКР) и наличия микронапряжений  $\varepsilon$  (рисунок 5.1). Результаты оценки среднего размера частиц в пленках  $\text{PbSe}$  методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии удовлетворительно согласуются между собой.

Таблица 5.2 – Структурные параметры пленок  $\text{PbSe(I)}$ , синтезированных в присутствии различных антиоксидантов процесса окисления селеномочевины

Антиоксидант	Аскорбиновая кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{SnCl}_2$
$a, \text{Å}$	$6.1298 \pm 0.0004$	$6.2519 \pm 0.0008$	$6.2659 \pm 0.0007$	$6.2488 \pm 0.0013$
Размер ОКР, нм	$61.16 \pm 0.03$	$13.88 \pm 0.01$	$27.58 \pm 0.02$	$7.88 \pm 0.01$
Микронапряжения $\varepsilon, \%$	$0.21 \pm 0.01$	$1.08 \pm 0.04$	$0.51 \pm 0.02$	$1.25 \pm 0.05$
$T_{[111]}$	-	-	-	0.711
$T_{[200]}$	0.609	0.338	0.356	-
$T_{[220]}$	-	0.347	0.332	-

Из данных таблицы 5.2 видно, что наиболее сильно меняется величина области когерентного рассеивания (ОКР). Так, пленки  $\text{PbSe(I)}$ , синтезированные с антиоксидантами  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{SnCl}_2$ , обладают нанокристаллической структурой, на что указывают значения ОКР 13.88 и 7.88 нм соответственно, что значительно меньше, чем у нелегированных йодом образцов (135 нм и 40 нм). Пленки  $\text{PbSe(I)}$ , синтезированные в присутствии смеси антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  имеют величину ОКР несколько больше – 24.75 нм, а аскорбиновой кислоты – 61.16 нм. Уменьшение среднего размера кристаллитов приводит к увеличению микронапряжений в пленках. Максимальные микронапряжения  $\varepsilon$  (1.25 %)

возникают в тонкопленочном покрытии, синтезированном в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , образованным из кристаллитов с малым размером (7.88 нм). Минимальные микронапряжения (0.21 %) отмечены в пленках с максимальным размером частиц (61.16 нм), формирующим пленку  $\text{PbSe}$ , полученную в присутствии аскорбиновой кислоты.

Существенную трансформацию морфологии пленок селенида свинца демонстрируют приведенные на рисунке 5.1 электронно-микроскопические изображения. Образцам пленок, содержащим наибольшее количество йода (синтезированные в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , смеси  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{SnCl}_2$ ), характерны близкие по форме агрегаты. Они представляют серповидные образования с хаотичным расположением по поверхности подложки, отличающиеся размерами: ( $\sim 40 \times 300$  нм) и ( $\sim 50 \times 150$  нм) при использовании в составе рецептуры  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  соответственно. В случае использования антиоксиданта  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  наблюдается агрегация серповидных частиц в шарообразные глобулы диаметром от 400 до 500 нм, равномерно покрывающие поверхность подложки. Размер серповидных частиц, из которых происходит формирование пленки селенида свинца в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , несколько меньше ( $\sim (20 \times 300)$  нм). Структура этой пленки рыхлая, можно также отметить агрегацию малых серповидных частиц в большие сфероподобные агрегаты со средним диаметром  $\sim 400$  нм, неплотно прилегающих друг к другу с образованием пустот между ними.

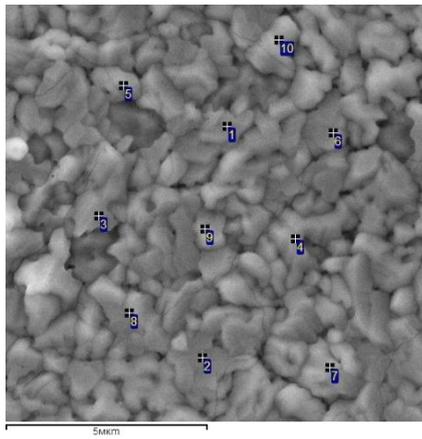
Значительно отличаются от рассмотренных выше образцов пленки  $\text{PbSe(I)}$ , синтезированные в присутствии аскорбиновой кислоты. Электронно-микроскопические исследования морфологии синтезированной пленки показало, что наблюдаемые размеры частиц составляют от 50 до 80 нм и хорошо согласуются с размером ОКР (60.16 нм), который в первом приближении можно рассматривать как средний размер частиц. При этом кристаллиты имеют форму сложных многогранников, среди которых можно рассмотреть форму усеченной пирамидки. Очевидно, что степень влияния присутствующего в растворе  $\text{NH}_4\text{I}$  на структуру пленок значительно меньше, чем в случае с остальными

антиоксидантами, в связи с чем, можно также ожидать отличающийся механизм термоактивации пленок.

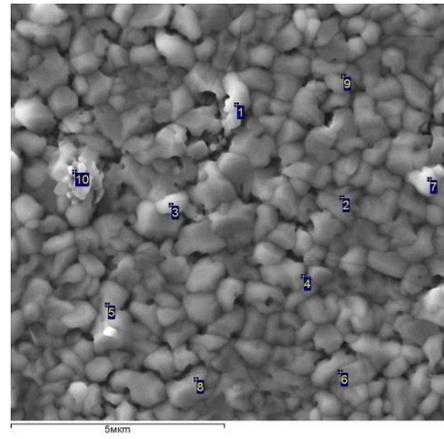
В настоящей работе термосенсибилизацию пленок PbSe(I) проводили при 653 К в печи ПМ–1.0–7, нагрев которой осуществлялся со скоростью 11 град/мин до установленной температуры с последующим остыванием со скоростью 0.8 град/мин. Такой режим признается щадящим, поддающимся контролю, и не приводящим к повышению шумов в полупроводниковых слоях селенида свинца.

На рисунке 5.2 показаны электронно-микроскопические изображения исследуемых отожженных пленок селенида свинца с обозначением областей, в которых был проведен элементный EDX-анализ. Результаты элементного анализа приведены в таблицах рисунка 5.2. После отжига в пленках селенида свинца соотношение между основными элементами (Pb и Se) увеличилось в 1.28 ( $C_6H_8O_6$ ), 1.38 ( $Na_2SO_3$ ), 1.35 ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ), 1.43 раза ( $SnCl_2$ ), т.е. в слое появляется избыток свинца по сравнению с халькогеном.

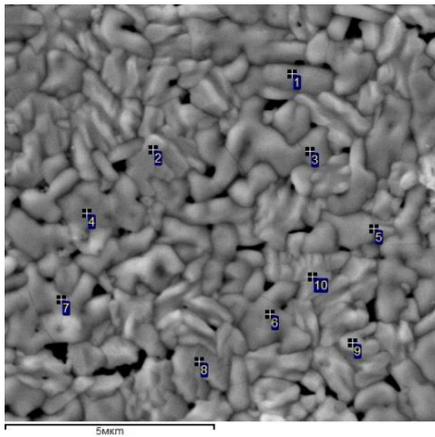
Среднее содержание йода в пленочных образцах PbSe(I) после термообработки заметно уменьшилось: от  $10 \pm 1$  –  $11 \pm 1$  ат.% до  $6 \pm 1$  ат.% ( $Na_2SO_3$ ),  $6 \pm 1$  ат.% ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ )  $5 \pm 1$  ат.% ( $SnCl_2$ ). Обращает на себя внимание элементный состав пленки, синтезированной в присутствии аскорбиновой кислоты, для которой наблюдается небольшое увеличение средней концентрации йода от  $2 \pm 1$  до  $4 \pm 1$  ат.%. Как видно из рисунка 5.2, йод неравномерно распределен по поверхности пленки селенида свинца. В некоторых областях этот элемент отсутствует, в других наблюдается его концентрирование до  $10 \pm 1$  ат.%. В результате среднее значение несколько выше, чем у свежесажденного в присутствии аскорбиновой кислоты тонкопленочного покрытия.



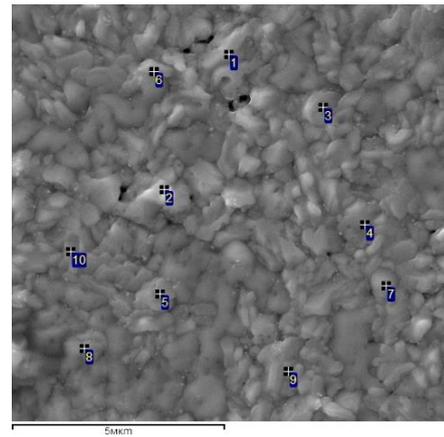
Спектр	O	Se	I	Pb
1	37±4	23±2	6±1	34±3
2	40±4	21±2	6±1	32±3
3	45±4	21±2	6±1	28±3
4	34±3	27±3	4±1	35±4
5	42±4	23±2	5±1	30±3
6	39±4	24±2	6±1	32±3
7	44±4	19±2	7±1	30±3
8	32±3	25±3	6±1	36±4
9	40±4	23±2	6±1	31±3
10	46±5	21±2	5±1	28±3
<b>Среднее</b>	<b>40±4</b>	<b>23±2</b>	<b>6±1</b>	<b>32±3</b>

*a*

Спектр	O	Se	I	Pb
1	45±5	20±2	7±1	28±3
2	52±5	22±2	2±1	24±2
3	43±4	21±2	8±1	29±3
4	38±4	23±2	7±1	32±3
5	41±4	20±2	8±1	32±3
6	38±4	24±2	6±1	32±3
7	38±4	24±2	6±1	32±3
8	36±4	24±2	7±1	33±3
9	39±4	24±2	6±1	31±3
10	52±5	16±2	3±1	29±3
<b>Среднее</b>	<b>42±4</b>	<b>22±2</b>	<b>6±1</b>	<b>30±3</b>

*б*

Спектр	O	Se	I	Pb
1	57±6	21±2	0	21±2
2	42±4	19±2	8±1	31±3
3	60±6	20±2	0	20±2
4	60±6	20±2	0	20±2
5	56±6	21±2	2±1	21±2
6	60±6	20±2	0	20±2
7	61±6	19±2	0	20±2
8	40±4	19±2	10±1	31±3
9	47±5	14±1	8±1	31±3
10	46±5	16±2	10±1	29±3
<b>Среднее</b>	<b>53±5</b>	<b>19±2</b>	<b>4±1</b>	<b>24±2</b>

*в*

Спектр	O	Se	I	Pb
1	59±6	11±1	7±1	23±2
2	45±5	20±2	5±1	30±3
3	49±5	18±2	6±1	27±3
4	55±5	15±1	6±1	24±2
5	49±5	18±2	6±1	27±3
6	53±5	19±2	4±1	24±2
7	69±7	15±1	1±1	15±1
8	58±6	21±2	0	21±2
9	49±5	18±2	6±1	27±3
10	54±5	15±1	5±1	24±2
<b>Среднее</b>	<b>54±5</b>	<b>17±2</b>	<b>5±1</b>	<b>24±2</b>

*г*

Рисунок 5.2 – Элементный EDX-анализ тонких термообработанных пленок PbSe(I), осажденных в присутствии антиоксидантов окисления селеномочевины:

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  (*a*),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (*б*),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (*в*) и  $\text{SnCl}_2$  (*г*)

Содержание кислорода после отжига пленок PbSe(I) достигает  $40\pm 4$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и  $42\pm 4$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), толщина которых соответственно составляет 690 и 660 нм. Отметим, что в более тонких пленках, синтезированных с участием ингибиторов  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (300 нм) и  $\text{SnCl}_2$  (310 нм), содержание кислорода выше:  $53\pm 5$  и  $54\pm 5$  ат.%.

Установление фазового состава образующихся в процессе отжига соединений, параметров кристаллической решетки образовавшихся фаз в процессе отжига и уточнение их структуры проводили с помощью программного пакета FullProf. Профиль дифракционных отражений описывали функцией псевдо-Фойгта.

Рентгенограммы пленок селенида свинца, подвергшихся процедуре термосенсибилизации при температуре 653 К, приведены на рисунке 5.3. Стоит отметить, что после отжига пленок PbSe(I) соотношения интенсивностей дифракционных отражений присутствующих на рентгенограммах основной и примесных фаз отличаются друг от друга, что указывает на различное их количественное содержание в составе тонкопленочного покрытия. Тем не менее, во всех случаях преимущественной фазой является кубический PbSe со структурой  $B1$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ), дифракционные отражения которого наиболее явно выделяются на фоне остальных рефлексов.

Аппроксимация дифракционных отражений функцией псевдо-Фойгта позволила определить положение каждого отражения и найти период кристаллической решетки селенид свинца. После отжига пленки PbSe(I) имеют параметр кристаллической решетки  $a$ , равный  $6.1065\pm 0.0005$  Å ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $6.1063\pm 0.0004$  Å ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $6.1049\pm 0.0004$  Å ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $6.1057\pm 0.0005$  Å ( $\text{SnCl}_2$ ). Изменение периода при нагреве приводит к смещению максимума дифракционных отражений. В качестве примера на рисунке 5.3 (во вставке) показано изменение положения дифракционного отражения (220) пленки PbSe(I), полученной из реакционной смеси, содержащей различные ингибиторы окисления селеномочевинны.

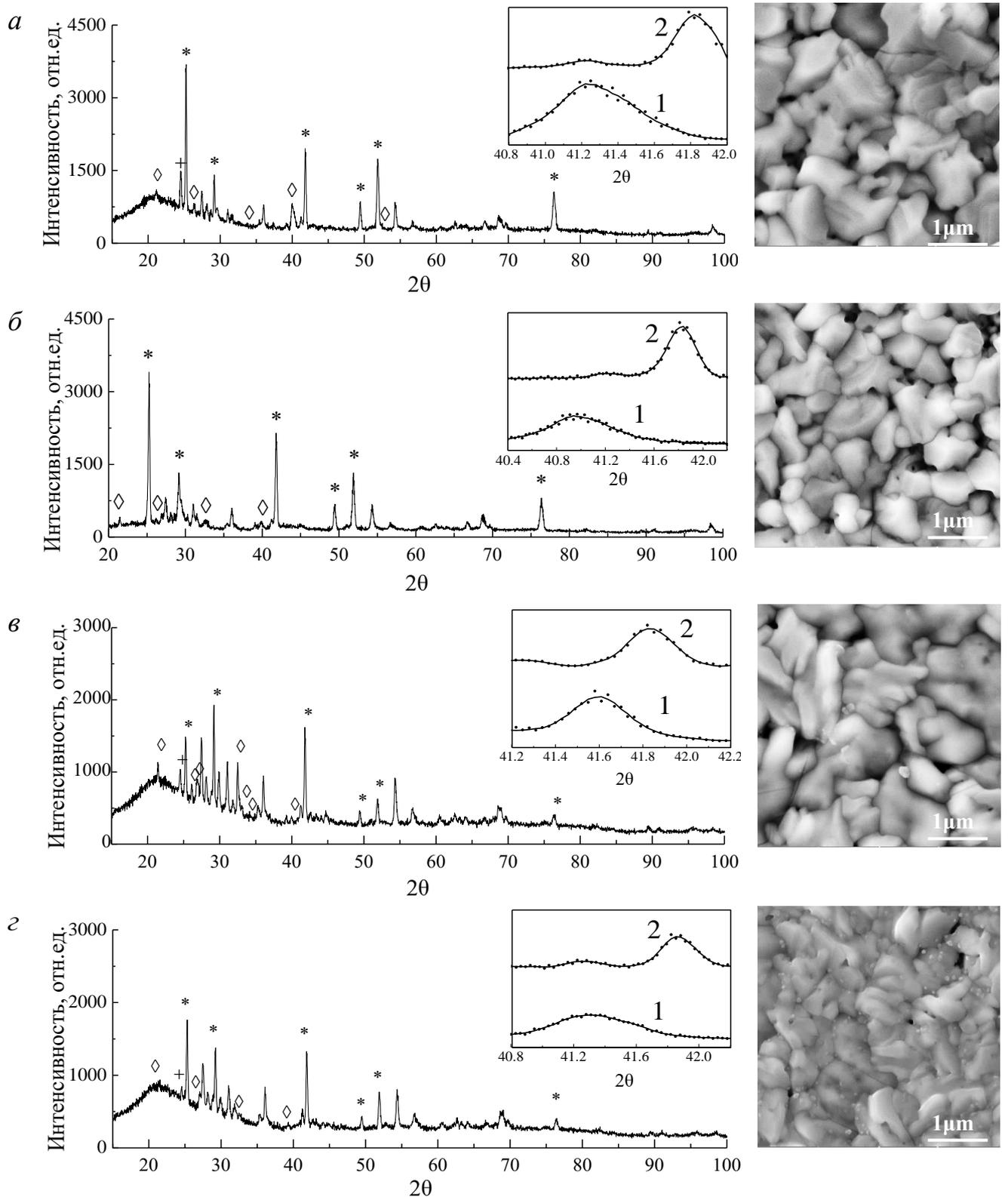


Рисунок 5.3 – Рентгенограммы и микроизображения термообработанных пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии антиоксидантов: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (*a*), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (*б*), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (*в*) и SnCl<sub>2</sub> (*з*). На рентгенограммах отмечены рефлексы фаз: \* – PbSe,  $\diamond$  – PbSeO<sub>3</sub>, + – PbSeO<sub>4</sub>. На вставке показано смещение рефлексов грани (220) до (1) и после (2) отжига

Из сопоставления рентгенограмм свежесозаженных (рисунок 5.1) и отожженных (рисунок 5.3) пленок PbSe(I) следует, что все наблюдаемые дифракционные отражения тонкопленочного покрытия после отжига заметно сужаются за счет структурной релаксации и перекристаллизации наночастиц в пленке селенида свинца.

В результате происходящих процессов перекристаллизации во всех образцах пленок отмечается изменение преимущественной ориентации кристаллитов фазы PbSe (таблица 5.3). Исключение составляет пленка, синтезированная в присутствии SnCl<sub>2</sub>, при формировании которой рост кристаллитов вдоль направления [111] как до, так и после отжига остается преобладающим. Однако коэффициент текстуры T<sub>[111]</sub> этого образца снижается с 0.711 до 0.471. Для остальных пленок характерна переориентация кристаллитов с направления роста [200] на [111]. При этом коэффициент текстуры пленок, полученных с участием сульфата натрия, увеличивается до значений 0.551 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и 0.523 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). Степень текстурированности слоев, осажденных в присутствии аскорбиновой кислоты, после отжига уменьшается до 0.310.

Таблица 5.3 – Структурные характеристики отожженных пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных антиоксидантов окисления селеномочевины

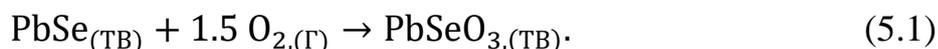
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	SnCl <sub>2</sub>
<i>a</i> , Å	6.1065±0.0005	6.1063±0.0004	6.1049±0.0004	6.1057±0.0005
T <sub>[111]</sub>	0.310±0.002	0.551±0.005	0.523±0.004	0.471±0.006
ε, %	0.095±0.001	0.172±0.002	0.269±0.002	0.173±0.002

Следует отметить, что после отжига период кристаллической решетки фазы PbSe(I) значительно снижается на 0.161 Å при использовании в реакционной смеси антиоксидантов Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. В работе [212] после термообработки при 693 К легированных йодом слоев PbSe также наблюдалось снижение параметра

решетки с 6.161 Å до 6.124 Å, что, по мнению авторов, связано с появлением новых фаз. В то же время наблюдается уменьшение микронапряжений на 0.115% ( $C_6H_8O_6$ ), 0.529% ( $Na_2SO_3$ ), 0.241% ( $Na_2SO_3+C_6H_8O_6$ ), 1.077% ( $SnCl_2$ ), что связано с процессами релаксации структур, которые проявляются при увеличении размеров кристаллитов и повышении кристалличности пленок [273-276]. Анализируя микрофотографии свежееосажденной и отожженной пленках PbSe(I) со снижением микронапряжений в них можно отметить, что наиболее интенсивное уплотнение и перекристаллизация наблюдается в тонкопленочных покрытиях селенида свинца, полученного в присутствии в реакторе хлорида олова (I).

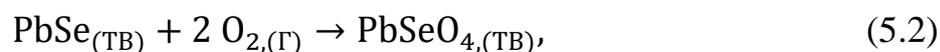
После отжига при температуре 653 К происходит окисление селенидной пленки, и возникают кислородсодержащие фазы. Об этом свидетельствует появление новых рефлексов на рентгенограммах пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии обсуждаемых ингибиторов процесса окисления селеномочевины кислородом воздуха. Идентификация новых рефлексов на рентгенограммах позволила установить образование следующих кислородсодержащих фаз: селенита свинца  $PbSeO_3$ , селената свинца  $PbSeO_4$  и оксидов свинца (не обозначены из-за перекрывания их рефлексами подложки и оксиселенитных фаз).

Селенит свинца  $PbSeO_3$  существует в единственной модификации молибдомениата, обладающей моноклинной кристаллической решеткой с пространственной группой  $P1\ 21/m1$  (PDF Card № 96-900-9424). Примесная фаза  $PbSeO_3$  обнаруживается на углах  $\sim 21.29^\circ$ ,  $\sim 26.36^\circ$ ,  $\sim 27.99^\circ$ ,  $\sim 29.99^\circ$ ,  $\sim 31.03^\circ$ ,  $\sim 32.42^\circ$ ,  $\sim 39.79^\circ$ , соответствующих дифракционным отражениям (-101), (-111), (101), (-102), (020), (012) и (-201) соответственно. Формирование фазы  $PbSeO_3$  в процессе отжига пленок PbSe(I) наиболее характерно при температурах ниже 773 К, что подтверждается термодинамическими расчетами и фазовыми диаграммами, приведенными в [265,277,278], а также экспериментальными данными в работах [39,88,257,269]. Образование селенита свинца осуществляется по реакции



Максимальная интенсивность рефлексов фазы  $\text{PbSeO}_3$  наблюдается у пленок, синтезированных в присутствии аскорбиновой кислоты, что может говорить о большей степени оксигенизации этих поликристаллических слоев.

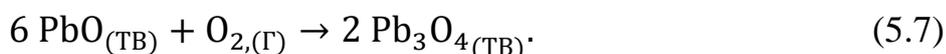
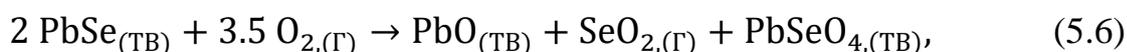
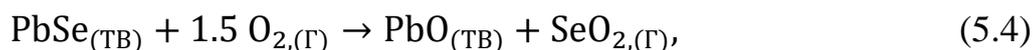
Помимо селенита свинца на рентгенограммах термоактивированных образцов обнаружены рефлексы другой кислородсодержащей фазы – орторомбического селената свинца  $\text{PbSeO}_4$  (пр.гр. *Pnma*) (PDF Card № 96-591-0192). На рентгенограммах пленок, синтезированных в реакционных смесях, содержащих антиоксиданты  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , присутствие селената свинца идентифицировали по углу  $2\theta \approx 24.53^\circ$ , соответствующему дифракционному отражению (201). Образование селената свинца  $\text{PbSeO}_4$  в пленке, осажденной с использованием смеси антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , этот рефлекс отсутствует. Образование фазы  $\text{PbSeO}_4$  при низкотемпературном отжиге термодинамически возможно, особенно в поликристаллических слоях, что подтверждается исследованиями авторов работы [279], и происходит при окислении селенида и селенита свинца



Ввиду слабой интенсивности дифракционных отражений можно предположить, что фаза селената свинца образуется локально в виде включений небольших размеров, формирование которых наиболее вероятно за счет катализирующего действия йода на процессы окисления, либо в местах спонтанного скопления кислорода, вызванного уменьшением межзеренной поверхности кристаллитов в результате перекристаллизации.

На рентгенограммах можно различить невысокие рефлексы, принадлежащие оксидам свинца, однако из-за перекрывания их рефлексами подложки и оксиселенитных фаз идентификация формульного состава оксида свинца затрудняется. Анализ фазовых диаграмм состояния в системе  $\text{Pb-O-Se}$  [277,278,280] позволил предположить, что наиболее вероятным является образование оксидов  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}_x$ , которые также могут входить в состав

соединений  $2\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$  и  $4\text{PbO}\cdot\text{PbSeO}_3$ . Дополнительно проведенное моделирование рентгенограмм в программе FullProff позволило сделать вывод, что в составе отожженных слоев, синтезированных в присутствии антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  и смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , наиболее вероятно образование фазы  $\text{PbO}$ , в то время как пленка  $\text{PbSe(I)}$ , полученная из реакционной смеси с участием аскорбиновой кислоты, содержит  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Образование этих оксидов происходит в соответствии с уравнениями реакций



Из литературы [281-283] известно, что присутствие йода в составе свежесажженных слоев способствует интенсификации процесса окисления на поверхности кристаллитов. Как отмечалось ранее, в исследуемых слоях  $\text{PbSe}$  обнаружена примесная фаза  $\text{PbI}_2$ , при окислении которой возможно образование оксида свинца и удаление паров йода



О снижении содержания  $\text{I}_2$  в составе тонкопленочного покрытия в 1.5-2.5 раз сообщалось выше (см. таблицу 5.1 и рисунок 5.2). Образующий по реакции (5.8) оксид свинца может в дальнейшем участвовать в химических реакциях окисления, сопровождающихся формированием других кислородсодержащих фаз  $\text{PbSeO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  по реакциям (5.5) и (5.7).

Несмотря на то, что в структуре свежесажженных пленок селенида свинца, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты, отсутствует самостоятельная фаза  $\text{PbI}_2$ , образование оксидов в процессе отжига по реакции (5.8) тоже возможно. Формирование йодида свинца представляет промежуточный этап между процессами диффузии йода из объема кристаллитов к их поверхности и его окисления. Кроме того, частицы  $\text{PbI}_2$  являются дополнительными центрами

перекристаллизации, способными катализировать происходящие при отжиге физико-химические процессы, принимая активное участие в процессе термоактивации слоев.

Вполне вероятно, что диффузия йода к границе кристаллитов при перекристаллизации и окисление йодида свинца до оксидов может также повлиять на снижение величины параметра кристаллической решетки (таблица 5.3). Замещение более крупного атома I ( $r = 0.22$  нм) на меньший по размеру O ( $r = 0.14$  нм) [284] способствует уплотнению структуры и уменьшению длины связи между узлами кристаллической решетки, и, соответственно, величины параметра  $a$ .

На рисунке 5.3 приведены микрофотографии пленок PbSe(I), подвергнутых термическому окислению при 653 К. Сравнение этих электронно-микроскопических изображений с микроизображениями свежесозданных пленок, представленными на рисунке 5.1, убедительно демонстрирует протекание процесса рекристаллизации пленок при этих температурных условиях.

Хаотично расположенные по поверхности серповидные частицы свежесозданных слоев сменились на неоднородные по форме и размерам микрокристаллические образования, пленка уплотнилась и приобрела блочный внешний вид. Найденные средние размеры кристаллитов составляют 0.1-0.8 мкм ( $C_6H_8O_6$ ), 0.2-1.1 мкм ( $Na_2SO_3$ ), 0.2-0.9 мкм ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ), 0.2-0.8 мкм ( $SnCl_2$ ). Созданная с участием хлорида олова (II) пленка PbSe(I) характеризуется высокой степенью сплошности поверхности, при которой микрокристаллиты очень плотно прилегают друг к другу, что может быть связано с формированием на поверхности во время отжига тонкого оксидного слоя.

Подробнее рельеф поверхности термосенсибилизированных пленок PbSe(I) изучали методом атомно-силовой микроскопии. Трехмерные топографические изображения наиболее типичных участков поверхности исследуемых образцов размером  $10 \times 10$  мкм представлены на рисунке 5.4. Обработку АСМ-изображений проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.31. Она заключалась в оценке амплитудных среднестатистических параметров

шероховатости поверхности: средней высоты профиля поверхности, средней арифметической шероховатости  $R_a$ , средней квадратичной шероховатости  $R_q$  и асимметрии  $R_{sk}$ , характеризующей несимметричность распределения, т.е. скошенность распределения профиля.

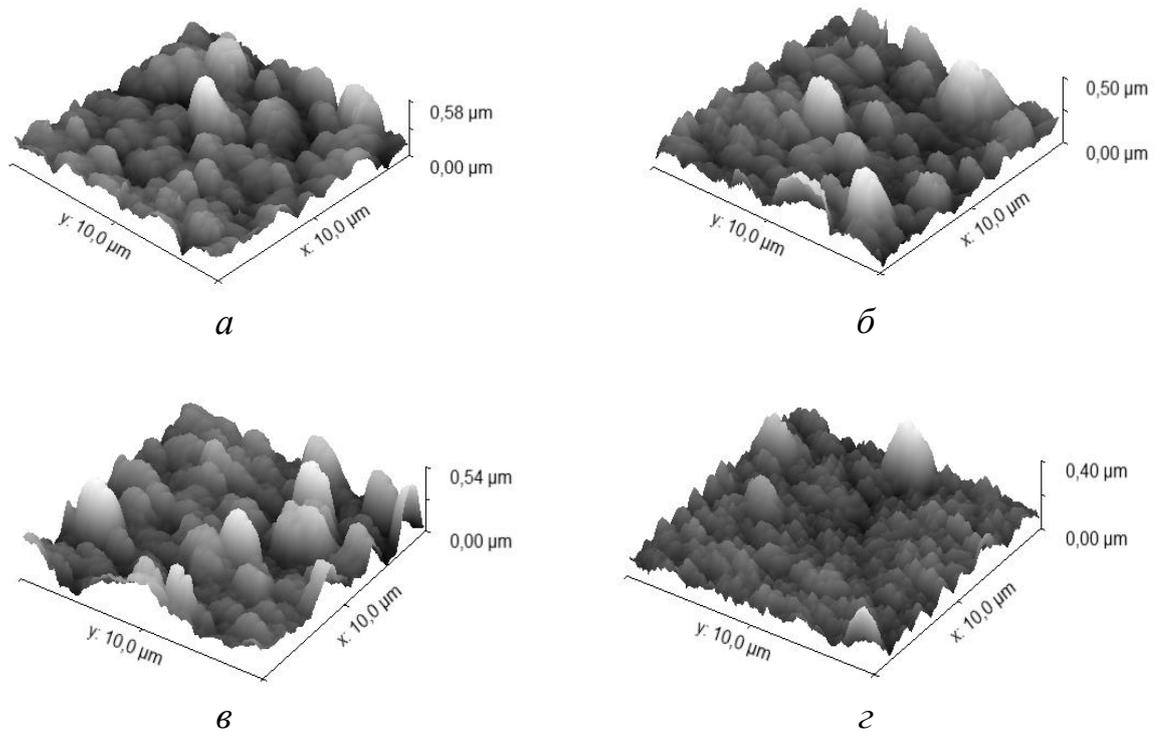


Рисунок 5.4 – АСМ-изображения поверхности пленок PbSe(I), осажденных в присутствии антиоксидантов окисления селеномочевины:

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  (а),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (б),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (в) и  $\text{SnCl}_2$  (г)

Численная характеристика шероховатости поверхности пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии изучаемых ингибиторов, приведена в таблице 5.4. Анализ статистических параметров говорит о том, что в результате процессов перекристаллизации всем исследуемым образцам характерно формирование относительно однородной структуры. Однако средняя высота профиля лежит в диапазоне ~300-350 нм, что связано с образованием достаточно крупных по размеру агрегатов, размер которых достигает 500 нм. Величина средней арифметической шероховатости при этом также имеет высокие значения и увеличивается в ряду 79 нм, 94 нм, 101 нм, 107 нм соответствующему

использованию антиоксидантов  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Для образцов с наименьшей шероховатостью поверхности ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) коэффициент асимметрии  $R_{sk}$  больше 1, что свидетельствует о неравномерном покрытии и появлению на поверхности пленок выступающих фрагментированных островковых структур (рисунок 5.4 б и з).

Близость величин коэффициентов асимметрии  $R_{sk}$  к нулю у образцов, характеризующихся применением  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , говорит о достаточно равномерном распределении глобул по всей подложке и образовании более однородной структуры (рисунок 5.4 а и в).

Таблица 5.4 – Параметры микрорельефа термообработанных слоев  $\text{PbSe(I)}$ , синтезированных в присутствии различных антиоксидантов

Параметр	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{SnCl}_2$
Среднее значение высоты профиля, нм	351	306	334	293
Средняя арифметическая шероховатость $R_a$ , нм	107	101	94	79
Среднеквадратическая шероховатость $R_z$ , нм	144	143	129	118
Коэффициент асимметрии $R_{sk}$	0.757	1.31	0.8	1.8

Таким образом, проведенные исследования показывают существенное изменение после термосенсибилизации морфологии, состава и кристаллической структуры пленок  $\text{PbSe(I)}$ , синтезированных в присутствии различных антиоксидантов окисления селеномочевины. После отжига в пленке снижается содержание йода и появляется большое количество кислорода, который образует фазы селенита, селената и оксидов свинца. Отожженные слои представляют собой микроразмерные агрегаты с выступающими одиночными ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ ) либо множественными ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) блочными фрагментами.

## 5.2. Полупроводниковые характеристики отожженных пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных ингибиторов

Учитывая полупроводниковую природу селенида свинца, для прогнозирования его практического применения в работе была проведена оценка его базовых полупроводниковых характеристик: термической и оптической ширины запрещенной зоны в зависимости от природы используемых при гидрохимическом синтезе ингибиторов окисления селеномочевины ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ ).

Одним из основных параметров, позволяющих оценить полупроводниковые свойства материала и процессы переноса зарядов, является удельная электропроводность. Температурные зависимости проводимости исследуемых термообработанных образцов селенида свинца, синтезированных в присутствии различных антиоксидантов, приведены на рисунке 5.5 в аррениусовских координатах  $\ln \sigma = f(1000/T)$ . Как видно по приведенным зависимостям, величина  $\sigma$  для всех пленок увеличивается экспоненциально с увеличением температуры чувствительного элемента, что явно демонстрирует их полупроводниковые свойства, проводимость которых обусловлена туннельным эффектом носителей зарядов за счет их тепловой энергии в локализованных состояниях в “хвостах” разрешенных зон [28].

Измерение зависимости электропроводности пленок в координатах  $\ln \sigma = f(1000/T)$  при высоких температурах ( $kT \approx \Delta E_g$ ) позволяет определить термическую ширину запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , а также наличие примесных уровней, возникших в процессе легирования слоя. Все представленные на рисунке 5.5 зависимости имеют один линейный участок, который соответствует активации примесных уровней только одного типа. Поскольку исследуемые образцы в результате технологического процесса получения легированы йодом и кислородом, проводимость в них при температурах до 333 К осуществляется по механизму примесной проводимости. Таким образом, собственная проводимость наступает в рассматриваемых образцах PbSe(I) при температурах существенно

выше 333 К. Согласно данным различных литературных источников, собственная проводимость легированных пленок селенида свинца наступает при температурах, превышающих 370 К [285-287].

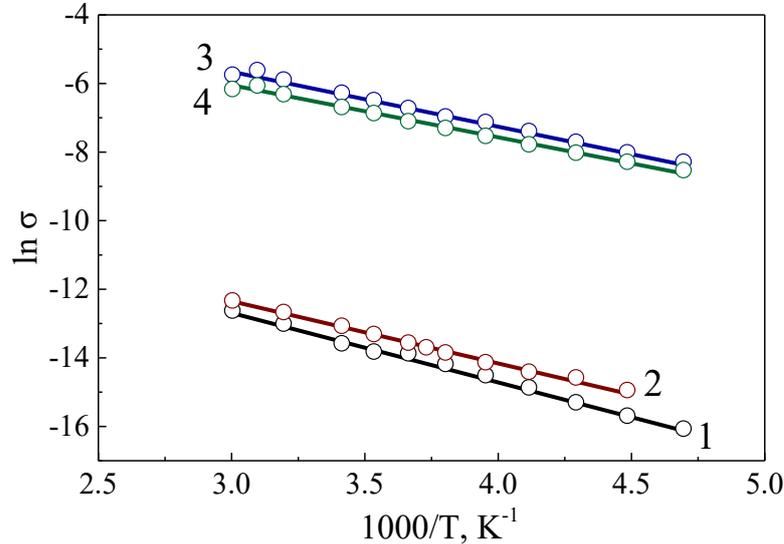


Рисунок 5.5 – Аррениусовская зависимость проводимости пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии антиоксидантов различной природы: Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (1), Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (2), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (3) и SnCl<sub>2</sub> (4)

В общем виде зависимость электропроводности полупроводников от температуры можно записать уравнением [288]

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}}, \quad (5.9)$$

которое после логарифмирования принимает вид

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_a}{2k} \cdot \frac{1}{T}, \quad (5.10)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $\Delta E_a$  – энергия активации процесса переноса зарядов,  $k$  – постоянная Больцмана.

По приведенным на рисунке 5.5 зависимостям  $\ln \sigma = f(1000/T)$  в соответствии с уравнением (5.10) можно определить термическую ширину запрещенной зоны. Поскольку в рассматриваемом диапазоне температур от 213 до 333 К проводимость в пленках осуществляется по примесному механизму, то

определенная таким образом энергия соответствует энергии активации примесных носителей зарядов.

Энергия активации, в свою очередь, связана с угловым коэффициентом логарифмической прямой выражением

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta E_a}{2k}, \quad (5.11)$$

откуда

$$\Delta E_a = 2k \operatorname{tg} \varphi. \quad (5.12)$$

Результаты расчетов  $\Delta E_a$  приведены в таблице 5.5. Рассчитанная энергия активации синтезированных пленок PbSe(I) увеличивается в ряду  $0.265 \pm 0.007$  эВ,  $0.271 \pm 0.007$  эВ,  $0.308 \pm 0.008$  эВ,  $0.349 \pm 0.009$  эВ, соответствующему использованию при гидрохимическом осаждении антиоксидантов SnCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Увеличение энергии активации примесей  $\Delta E_a$  в приведенном ряду коррелирует со снижением содержания кислорода в пленках, количество которого было определено элементным EDX-анализом (в таблице 5.5 продублированы результаты). Действие акцепторной примеси кислорода в структурах PbSe основано на создании в запрещенной зоне дополнительных энергетических уровней, способствующих уменьшению расстояния между уровнями разрешенных энергий [32,91,289,290].

Следует также отметить, что образцы, которым соответствует максимальная величина энергии активации, имеют в своем составе наибольшую концентрацию йода  $6 \pm 1$  ат.%. (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и  $6 \pm 1$  ат.%. (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>). Подобную зависимость между концентрацией галогена и величиной  $\Delta E_a$  наблюдали авторы публикаций [261,282]. Это может быть связано с увеличением кулоновского случайного потенциала, создаваемого заряженными примесями йода, возникающего за счет их ионной природы [291]. К тому же присутствие йода способствует повышению фоточувствительности пленок. Этот факт можно объяснить тем, что йод, являясь донорной примесью, создает дополнительные энергетические уровни вблизи дна

зоны проводимости, на которых расположены электроны примеси, легко переходящие на разрешенный уровень энергий.

Таблица 5.5 – Термическая запрещенная зона пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных антиоксидантов, и содержание в них примесей йода и кислорода

Антиоксидант	$\Delta E_a$ , эВ	I, ат.%	O, ат.%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.349±0.009	6±1	40±4
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0.308±0.008	6±1	42±4
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	0.271±0.007	4±1	53±5
SnCl <sub>2</sub>	0.265±0.007	5±1	54±5

Стоит отметить, что по результатам EDX-анализа в составе термообработанной пленки PbSe(I), синтезированной с участием аскорбиновой кислоты, присутствие йода имеет локальный характер. Это свидетельствует о том, что в обсуждаемом образце основной функцией йода является участие в процессе формирования фотопроводящей структуры, которая заключается в катализе процессов перекристаллизации и оксигенизации при термообработке. К аналогичным выводам пришли также авторы исследований [283,292,293]. Как показали результаты рентгеноструктурных исследований, состав такой пленки характеризуется большим количеством кислородсодержащих фаз PbSeO<sub>3</sub>, PbSeO<sub>4</sub> и Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> относительно фазы селенида свинца, чем было отмечено у образцов пленок, осажденных в присутствии других антиоксидантов. Фотопроводимость в этом случае осуществляется преимущественно по барьерному механизму, согласно которому оксидными фазами создается потенциальный барьер, туннельно-прозрачный для основных носителей зарядов – дырок, которые при этом непрозрачны для электронов [294-296]. В результате происходит разделение неравновесных носителей зарядов, что сопровождается увеличением времени их жизни и появлением фоточувствительности.

Пленки, полученные с применением  $\text{SnCl}_2$ , содержат в среднем  $5 \pm 1$  ат.% йода, но при этом обладают наименьшей энергией активации, равной  $0.265 \pm 0.007$  эВ, в отличие от образцов, синтезированных в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , для которых наблюдается увеличение параметра  $\Delta E_a$  в присутствии йода. Этот факт можно объяснить следующим образом. Исследуемая пленка содержит два примесных компонента различной природы – акцепторную примесь кислорода и донорную – йода. Поскольку концентрация атомов кислорода ( $54 \pm 5$  ат.%) значительно больше концентрации атомов йода ( $5 \pm 1$  ат.%), то в рассматриваемом образце наблюдается явление самокомпенсации, т.е. электроны с донорных уровней переходят в связанные состояния на акцепторные уровни [230]. При этом возможно некоторое увеличение плотности состояний акцепторных энергетических уровней. В результате электропроводность этого скомпенсированного полупроводника уменьшается с одновременным потенциальным снижением фоточувствительности.

Изучение оптических свойств термообработанных пленок селенида свинца, осажденных в присутствии различных антиоксидантов, с определением оптической ширины запрещенной зоны проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu, оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. На спектрофотометре проводили съемку спектров отражения  $R$  и пропускания  $T$  в интервале длин волн от 1000 до 2700 нм. Полученные зависимости использовали для вычисления коэффициента поглощения пленок, которое проводили по формуле [230]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T}, \quad (5.13)$$

где  $d$  – толщина поглощающего слоя (толщина пленки). Спектр поглощения исследуемых образцов представлен на рисунке 5.6.

Как видно по приведенным на рисунке 5.6 спектрам, наибольшим поглощением обладает пленка, синтезированная с использованием аскорбиновой кислоты, максимум которого равен  $2.7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  при энергии 1.08 эВ. Образцы, осажденные в присутствии  $\text{SnCl}_2$ , имеют максимум поглощения при 1.06 эВ –

$2.17 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Наименьшим поглощением излучения из серии исследуемых образцов обладают пленки, полученные с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Их спектры практически совпадают, однако в случае использования смеси антиоксидантов величина коэффициента  $\alpha$  больше на  $\sim 0.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ .

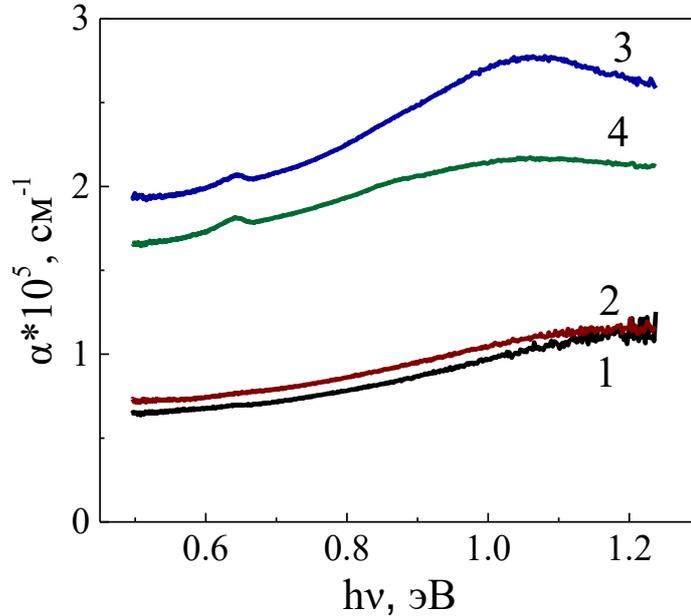


Рисунок 5.6 – Спектры отражения термообработанных пленок PbSe, осажденных на матированное стекло с использованием ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4).

Из соотношения Бардина [297] вблизи края поглощения коэффициент поглощения материала  $\alpha$  связан с энергией падающих на него фотонов  $h\nu$  следующим уравнением

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (5.14)$$

где  $h\nu$  – энергия фотонов,  $A$  – коэффициент, зависящий от пропускающей способности пленки и ее толщины,  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны,  $n$  – показатель степени, равный 0.5 для прямого и 2 для непрямого оптического перехода. Оптическую ширину запрещенной зоны материала определяли построением зависимости величины  $(\alpha h\nu)^n$  от энергии падающих фотонов  $h\nu$  с

последующей проекцией касательной к построенному графику на ось абсцисс. Определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  показано на рисунке 5.7.

На основе спектров поглощения показано, что тонкопленочные образцы селенида свинца, синтезированные с использованием различных ингибиторов окисления селеномочевины, имеют оптическую ширину запрещенной зоны при прямом переходе  $0.79 \pm 0.02$  эВ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $0.74 \pm 0.02$  эВ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $0.69 \pm 0.02$  эВ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $0.60 \pm 0.02$  эВ ( $\text{SnCl}_2$ ).

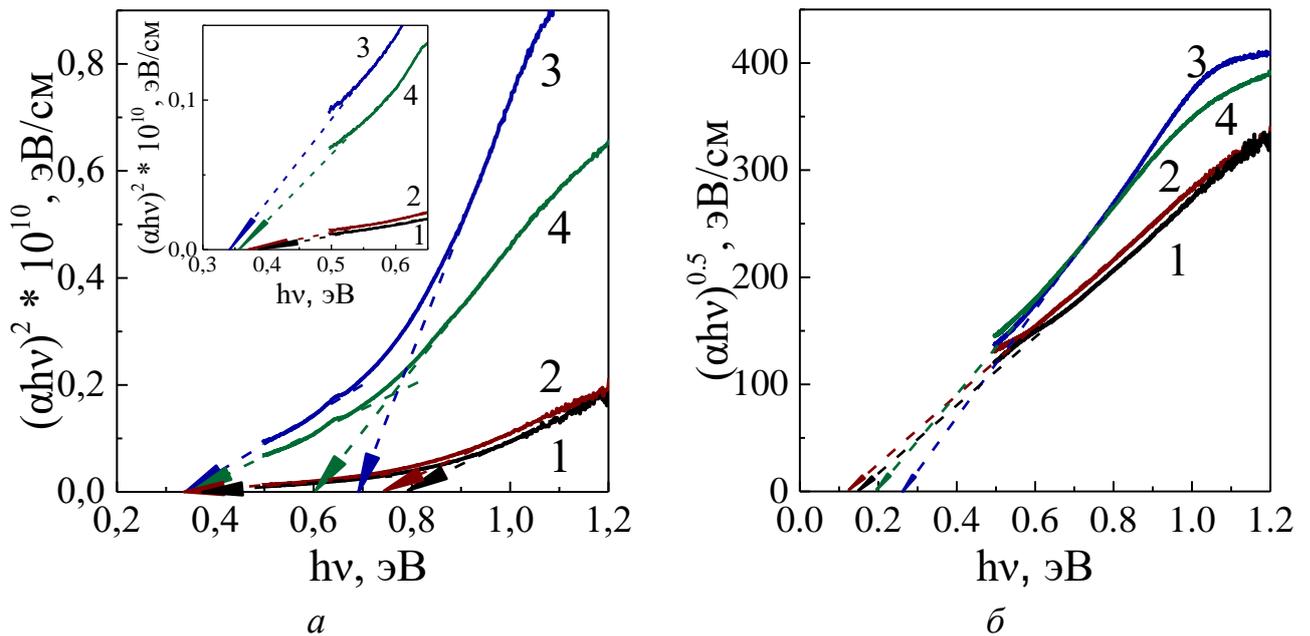


Рисунок 5.7 – Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок PbSe(I), осажденных на матированное стекло при прямом (а) и непрямом (б) переходах в присутствии ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4)

Полученные значения превышают справочную величину параметра  $E_g$ , которая равна 0.277 эВ, что является, вероятно, следствием формирования варизонной структуры.

Как показали результаты рентгеноструктурного анализа, термообработанные слои вне зависимости от используемого при их осаждении антиоксиданта являются многофазными структурами, содержащими в своем

составе кроме PbSe, еще и примеси PbSeO<sub>3</sub>, PbSeO<sub>4</sub>, а также оксиды свинца. Главным отличием является соотношение между основной фазой PbSe и образующимися в процессе термоактивации кислородсодержащими фазами. Селенид свинца является узкозонным полупроводником (0.27 эВ), в то время как ширина запрещенной зоны селенита, селената и оксидов свинца в среднем больше 2 эВ. Проведенные исследования морфологии пленок указывают на то, что во всех образцах в результате термосенсибилизации формируется перколяционная варизонная гетероструктура, при которой зерна узкозонной фазы селенида свинца покрыты оболочкой широкозонных кислородсодержащих фаз.

В случае варизонных структур в выражении (5.14) подразумевается величина эффективной ширины запрещенной зоны, которая принимается равной полусумме экстремальных значений  $E_g$  полупроводниковых фаз [298]

$$E_{g,\text{эф}} = (E_{g,1} + E_{g,2})/2 \quad (5.15)$$

То есть полученные по зависимостям  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  величины являются усредненными значениями, зависящими от соотношения фаз в тонкопленочном слое и их свойств. К тому же, на приведенных на рисунке 5.6 спектрах, край поглощения, определяемый по резкому спаду коэффициента  $\alpha$ , не наблюдается. Это говорит о том, что длинноволновая граница поглощения лежит в области энергий менее 0.5 эВ.

На кривых зависимостей  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (рисунок 5.7 а) можно выделить по 2 линейных участка, второй из которых находится в области меньших энергий. При экстраполяции этих линейных участков на ось энергий получим величины, равные  $0.39 \pm 0.01$  эВ,  $0.37 \pm 0.01$  эВ,  $0.34 \pm 0.01$  эВ и  $0.36 \pm 0.01$  эВ, соответствующие использованию антиоксидантов Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> и SnCl<sub>2</sub>. Полученные величины энергий могут относиться к энергии ионизации примесных уровней широкозонной фазы или же к активации носителей заряда в узкозонной части материала, то есть внутри фазы селенида свинца.

Отметим также, что увеличение оптической ширины запрещенной зоны при прямых энергетических переходах, определенной в области меньших энергий,

коррелирует с повышением содержания йода в образцах, которое составляет  $6\pm 1$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $6\pm 1$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $5\pm 1$  ат.% ( $\text{SnCl}_2$ ) и  $4\pm 1$  ат.% ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). Из литературы известно, что йодид свинца также является широкозонным полупроводником, ширина запрещенной зоны которого равна 2.5 эВ [299]. Внедрение йода в кристаллическую структуру фазы селенида свинца и образование соответствующих ионных связей  $\text{Pb} - \text{I}$  также может способствовать увеличению ширины запрещенной зоны.

При непрямом энергетическом переходе, как показано на рисунке 5.7 б, оптическая ширина запрещенной зоны составляет  $0.13\pm 0.01$  эВ,  $0.15\pm 0.01$  эВ,  $0.19\pm 0.01$  эВ и  $0.25\pm 0.01$  эВ, что соответствует использованию ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Полученные величины  $E_g$  при непрямом переходе меньше справочного значения оптической ширины запрещенной зоны объемного  $\text{PbSe}$  (0.277 эВ). Это может быть связано с тем, что в непрямых переходах участвуют преимущественно примесные носители зарядов. На это также указывает тот факт, что при увеличении концентрации примеси йода в образце величина непрямого энергетического барьера уменьшается. Наибольшим значением параметра  $0.25\pm 0.01$  эВ обладает образец, синтезированный в присутствии аскорбиновой кислоты, для которого также характерно наименьшее содержание йода и его неравномерное распределение в объеме пленки.

Следует отметить, что в научной литературе недостаточно сведений о формировании энергетического зазора гетерофазных тонкопленочных структур на основе селенида свинца. В основном исследователями рассматриваются гомогенные структуры и зависимость величины  $E_g$  от размера кристаллитов либо от количества внедренных в структуру примесей.

В итоге, можно заключить, что влияние, оказываемое антиоксидантами на процессы зарождения твердой фазы в водном растворе, приводит в результате к формированию различных по структуре фотопроводящих слоев, что непосредственно находит отражение в их зонной структуре и величине ширины запрещенной зоны, определяющей основные электрофизические свойства всего

материала. Таким образом, выбирая антиоксидант и варьируя его содержание в растворе, можно регулировать полупроводниковые свойства синтезируемого соединения. В настоящей работе показано влияние ингибитора на количество входящей в состав осаждаемого слоя примеси и форм ее присутствия в пленке. Особенно наглядно это демонстрирует сравнение структурных параметров пленок, синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты, с пленочными образцами, гидрокимическое осаждение которых проходило в присутствии остальных трех антиоксидантов.

### **5.3. Фотоэлектрические свойства термоактивированных пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных ингибиторов**

Достижение высоких пороговых фотоэлектрических характеристик пленок PbSe(I), осажденных в присутствии различных антиоксидантов процесса окисления селеномочевины в реакционной смеси, за счет проведения термоактивации является целью настоящей работы и требует по результатам анализа условий отжига пленок выбора наиболее перспективного ингибитора.

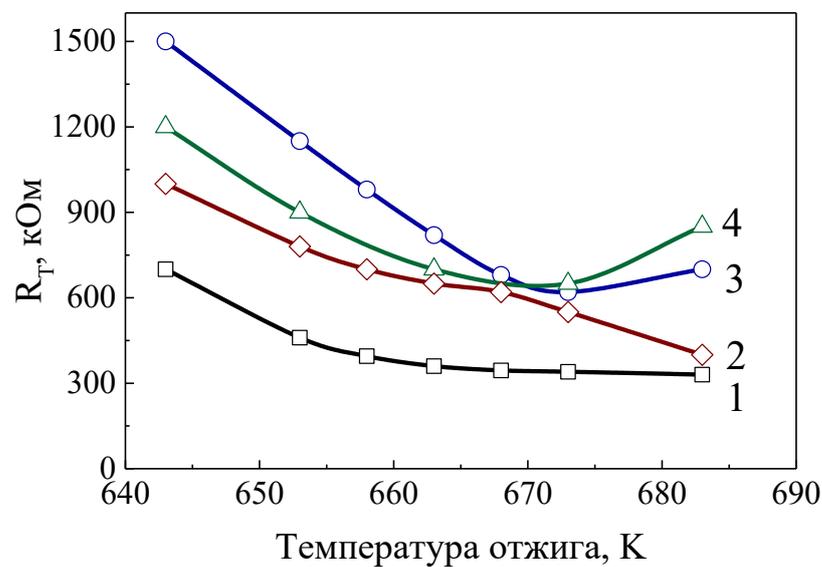
Основными параметрами, количественно описывающими очувствление полупроводниковых пленок PbSe(I) в работе являлись вольтовая  $U_S$  и вольт-ваттная чувствительность  $S_U$ , темновое сопротивление  $R_T$  и полупроводниковые шумы  $N$ , комбинация которых обеспечивает возможность изготовления на их основе детекторов для среднего спектрального ИК-диапазона.

Изменения темнового сопротивления чувствительных элементов  $5 \times 5$  мм, изготовленных на основе пленок PbSe(I) с использованием различных антиоксидантов, от температуры отжига приведены на рисунке 5.8.

Следует отметить, что нетермоактивированные слои PbSe(I) обладают темновым сопротивлением в мегаомном диапазоне. Их нагрев в воздушной атмосфере за счет процессов рекристаллизации резко снижает темновое сопротивление. В интервале температур от 643 до 667 К снижение  $R_T$  пленок PbSe(I) в зависимости от природы используемого антиоксиданта составило от 700

до 320 кОм ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), от 1000 до 700 кОм ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), от 1200 до 670 кОм ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  от 1500 до 700 кОм ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), т.е. в среднем в 1.4-2.2 раза. Это, вероятно, связано, как отмечено выше, с происходящими процессами упорядочения структуры полупроводниковых слоев. Однако, учитывая кислородсодержащую атмосферу отжига, в слоях одновременно интенсифицируются процессы оксигенизации.

Рисунок 5.8 – Изменение темнового сопротивления чувствительных элементов



5×5 мм на основе пленок  $\text{PbSe(I)}$  от температуры отжига. Осаждение пленок проведено из этилендиамин-ацетатной смеси с использованием ингибиторов окисления селеномочевины

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4)

При повышении температуры отжига до 683 К темновое сопротивление пленок, синтезированных с использованием антиоксиданта  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (кривая 1), практически не меняется, а при использовании его смеси с  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (кривая 2) происходит дальнейшее снижение величины  $R_T$  до 450 кОм. Можно предположить, что рост темнового сопротивления до 760 и 880 кОм для тонкопленочных слоев  $\text{PbSe}$ , осажденных из реакционной смеси с  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (кривая 3) и  $\text{SnCl}_2$  (кривая 4), обусловлен значительным содержанием в них

кислорода  $53\pm 5$  и  $54\pm 5$  ат.% в виде кислородсодержащих фаз. Возможно, также на изменение темнового сопротивления в процессе отжига оказывает влияние толщина полупроводникового слоя, которая определяет, насколько глубоко прошло его окисление в процессе активации. Отмечено, что тонкие слои ( $\sim 300$  нм) при повышении температуры термосенсибилизации довольно быстро “переокисляются”.

Зависимость вольтовой чувствительности пленок PbSe(I) от температуры отжига, как видно из рисунка 5.9, носит экстремальный характер с максимумом в области 653-663 К. Видно, что с повышением температуры отжига происходит увеличение вольтовой чувствительности всех тонкопленочных слоев, однако в разной степени. Максимальное изменение отмечается для пленок, полученных с использованием смеси антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ : от 200 до 740 мкВ, т.е. в 3.7 раза. Дальнейший рост температуры отжига до 683 К способствует некоторому снижению вольтовой чувствительности, связанному, вероятно, с переокислением пленок и снижением в них концентрации подвижности носителей зарядов.

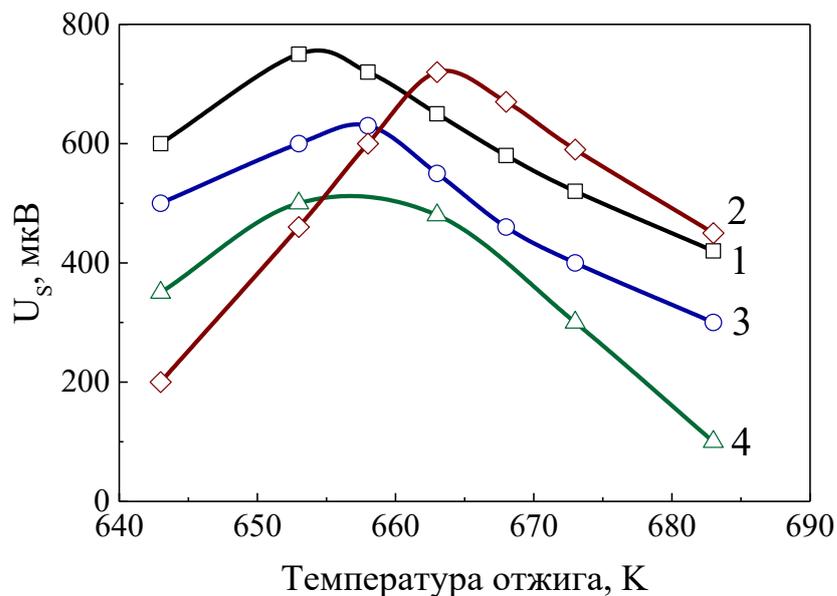


Рисунок 5.9 – Зависимость вольтовой чувствительности “чипов”  $5\times 5$  мм на основе пленок PbSe(I) от температуры отжига. Осаждение пленок проведено с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4).

Следует отметить, что вольтовая чувствительность  $U_S$  нелегированных йодом пленок PbSe, синтезированных из этилендиамин-ацетатной смеси в присутствии каждого из используемых в работе антиоксидантов, в несколько раз ниже. Предварительными исследованиями была установлена оптимальная концентрация  $\text{NH}_4\text{I}$  в реакционной смеси 0.01 моль/л, позволяющая достичь максимальных значений вольтовой чувствительности.

Учитывая полупроводниковый характер пленок PbSe(I), важную информацию об их составе и свойствах могут дать температурные исследования функциональных параметров.

Зависимости вольт-ваттной чувствительности  $S_U$  “чипов” размером  $2 \times 2$  мм на основе пленок PbSe(I), осажденных с использованием различных антиоксидантов, в зависимости от температуры показаны на рисунке 5.10.

При охлаждении чувствительных элементов на основе пленок PbSe(I) до 210 К для некоторых из них наблюдается значительный рост фотоотклика. Это, в первую очередь, касается пленок, осажденных с использованием  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , для которых вольт-ваттная чувствительность соответственно возрастает до  $\sim 1700$  и  $\sim 1900$  В/Вт, т.е. в  $\sim 15$  раз. Таким образом, можно заключить, что пленки PbSe(I), синтез которых проводили с использованием аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и хлорида олова  $\text{SnCl}_2$ , обладают аномально высокой вольт-ваттной чувствительностью при низких температурах, что следует учитывать при их применении [32].

Можно предположить, что стабилизация вольт-ваттной чувствительности при низких температурах для пленок, синтезированных с использованием сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), связана с возникновением механических деформаций, которые могут возникать как внутри слоя, так и на интерфейсе “пленка-подложка”, за счет различных коэффициентов термического расширения контактирующих материалов [299-302].

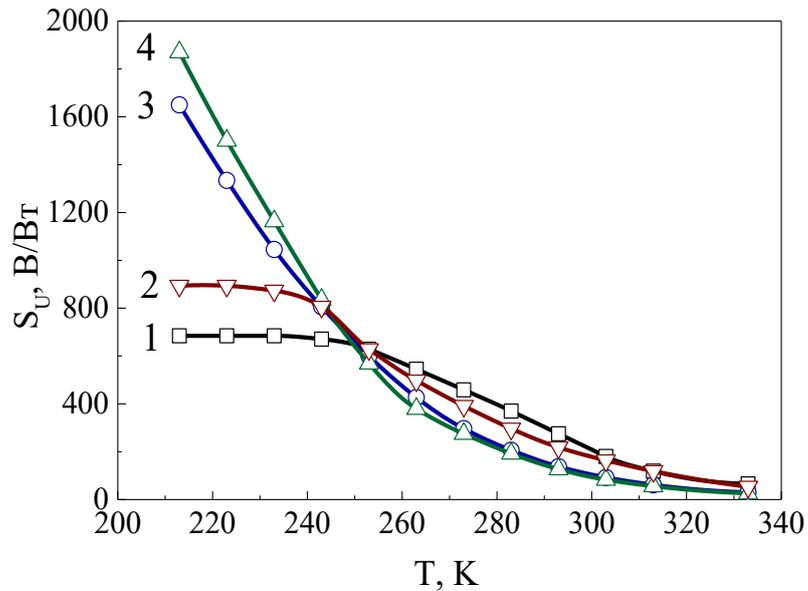


Рисунок 5.10 – Низкотемпературные исследования вольт-ваттной чувствительности пленок PbSe(I), полученных гидрохимическим осаждением с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4). Температура отжига 653 К. Размеры чувствительных элементов –  $2 \times 2$  мм.

Для того, чтобы оценить, насколько механические деформации могут влиять на электрические свойства пленок, были проведены сравнительные низкотемпературные исследования темнового сопротивления  $R_T$ , вольт-ваттной чувствительности  $S_U$  и шумов  $N$  от обратной температуры ( $1000/T$ ), результаты которых показаны на рисунке 5.11 в виде зависимостей, нормированных на соответствующие значения при 300 К.

Анализ приведенных зависимостей изменения темнового сопротивления  $R_T$  фоточувствительных элементов на основе пленок PbSe(I) при охлаждении до 213 К показывает его рост в 7–16 раз (рисунок 5.11).

Взаимосвязь электрических свойств тонкопленочных материалов с возникающими в них механическими напряжениями была установлена в работах [303-305]. При этом авторы отмечают влияние состава, структуры и толщины пленок на величину механических напряжений. Атомно-силовой микроскопией пленочных образцов установлено, что фоточувствительный элемент, синтезированный с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , отличается максимальной средней

высотой профиля и шероховатостью поверхности (таблица 5.4). Кроме того, эта пленка сформирована из более крупных агрегатов (рисунок 5.3), имеющих максимальный коэффициент текстурированности  $T_{[111]}$  (таблица 5.3). Можно предположить, что деформации, обуславливающие наблюдаемый на рисунке 5.11 *a* экстремальный рост темнового сопротивления, локализируются на межзеренных границах, которые к тому же за счет высокой кристалличности могут обладать повышенной твердостью [306]. В результате наблюдается прекращение роста вольт-ваттной фоточувствительности со снижением температуры чувствительного элемента.

При использовании для гидрохимического осаждения пленок PbSe(I) восстановительной смеси сульфата натрия с аскорбиновой кислотой (рисунок 5.11 *б*) при охлаждении фоточувствительного элемента темновое сопротивление увеличивается в 6.5 раз, а величина вольт-ваттной чувствительности в 4.2 раза. Вероятно, добавка аскорбиновой кислоты способствует формированию более эластичной структуры, которая после термосенсибилизации приводит к снижению твердости тонкопленочного материала.

Для сравнения на рисунке 5.11 приведены низкотемпературные исследования электрофизических свойств фоточувствительных элементов на основе пленок PbSe(I), синтезированных с использованием аскорбиновой кислоты (*в*) и хлорида олова (II) (*г*). Вольт-ваттная чувствительность  $S_U$  этих элементов при охлаждении повышается в 13.5-15 раз по сравнению с проведенными измерениями при  $T = 300$  К при одновременном росте темнового сопротивления примерно в 6-7.5 раза. Это указывает на высокие упругие свойства и пластичность синтезированного полупроводникового соединения. Заслуживает внимания низкий уровень шумов элементов, что позволит их рекомендовать для использования в оптоэлектронных элементах и устройствах специального назначения: профессиональные цифровые видеокамеры, медицинские рентгеновские и эндоскопические приемники, наземная и космическая

астрономия, космические системы дистанционного зондирования Земли [307,308].

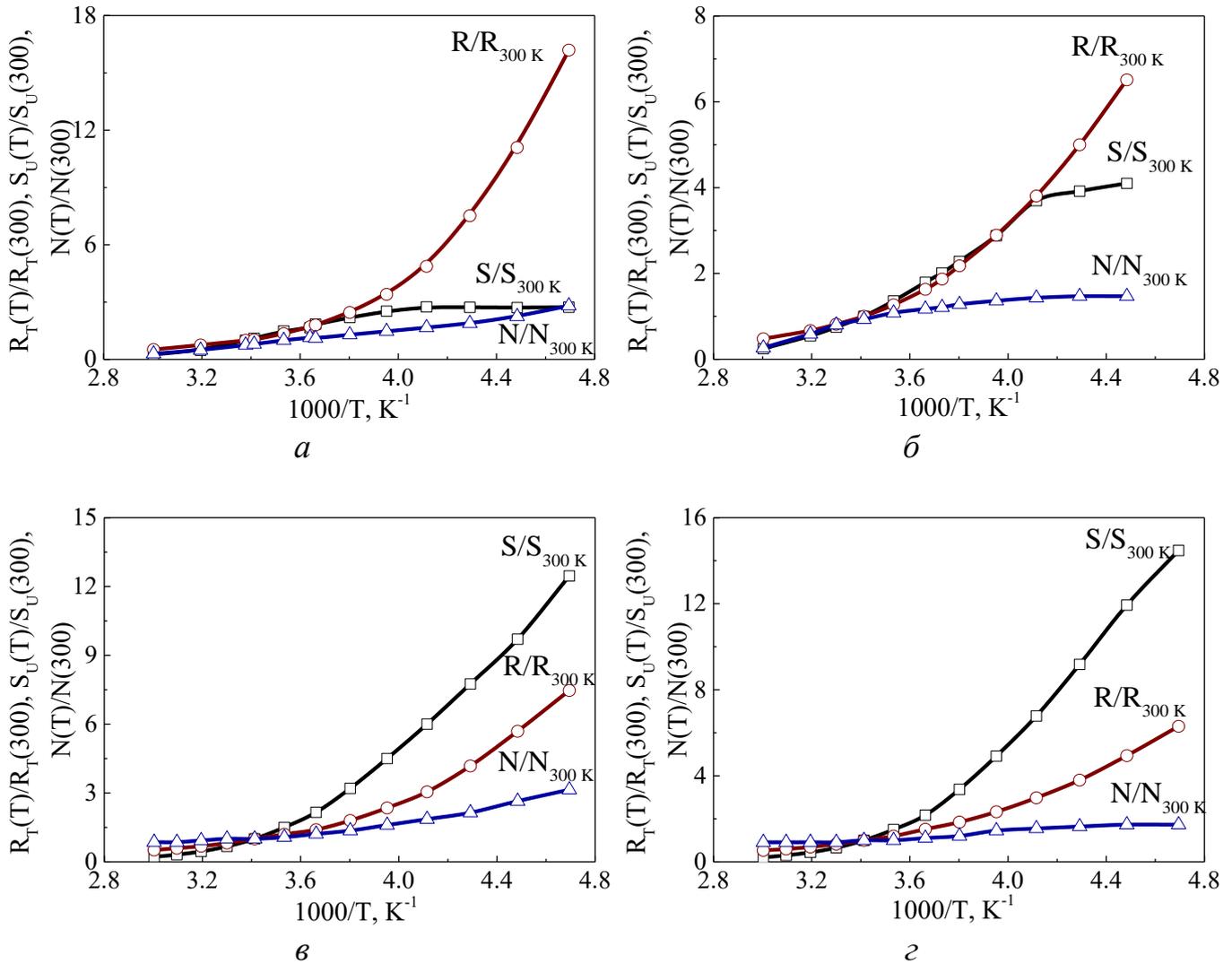


Рисунок 5.11 – Температурные зависимости отношений темнового сопротивления  $R_T$ , вольт-ваттной чувствительности  $S_U$  и шумов  $N$  термообработанных при 653 К “чипов” на основе PbSe(I), синтезированных в присутствии антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (а),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (б),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (в),  $\text{SnCl}_2$  (г)

На основании полученных сведений о фотоэлектрических свойствах исследуемых чувствительных элементов размером  $2 \times 2$  мм на основе пленок PbSe(I) была рассчитана их обнаружительная способность. Расчет проводили по формуле

$$D^* = \frac{S_U \sqrt{\Delta f A_{\text{фэ}}}}{N} \quad (5.16)$$

где  $S_U$  – вольт-ваттная чувствительность,  $\Delta f$  – полоса частот усилительного тракта,  $A_{\text{фэ}}$  – площадь чувствительного элемента,  $N$  – шумы фотоприемника.

Результаты расчетов обнаружительной способности фоточувствительных элементов на основе PbSe, синтезированных в присутствии различных антиоксидантов, в зависимости от температуры элемента показаны на рисунке 5.12.

Для всех образцов характерно увеличение обнаружительной способности с охлаждением чувствительного элемента. В области температур от 263 до 333 К наибольшей обнаружительной способностью обладают пленки, синтезированные с сульфитом натрия, величина  $D^*$  для которых увеличивается с  $1.46 \cdot 10^8$  до  $2.8 \cdot 10^8$  Гц<sup>1/2</sup>Вт<sup>-1</sup>см, причем ее рост при охлаждении ниже 253 К прекращается. Образцы, синтезированные в присутствии смеси антиоксидантов Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, обладают при более высоких температурах несколько меньшей величиной  $D^*$ , которая увеличивается с  $1.19 \cdot 10^8$  до  $3.46 \cdot 10^8$  Гц<sup>1/2</sup>Вт<sup>-1</sup>см при охлаждении от 333 до 253 К. Для этих пленок также наблюдается постоянство обнаружительной способности при низких температурах, обусловленное постоянной величиной вольт-ваттной чувствительности (рисунок 5.11).

Величина обнаружительной способности образцов, осажденных в присутствии аскорбиновой кислоты и хлорида олова (II), в диапазоне температур от 333 до 273 К практически одинаковая и повышается от  $2.2 \cdot 10^7$  до  $1.55 \cdot 10^8$  Гц<sup>1/2</sup>Вт<sup>-1</sup>см. При дальнейшем охлаждении до 213 К чувствительного элемента величина  $D^*$  достигает  $3.79 \cdot 10^8$  Гц<sup>1/2</sup>Вт<sup>-1</sup>см при использовании C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, а в случае SnCl<sub>2</sub> наблюдается резкий рост обнаружительной способности, достигающей  $8.6 \cdot 10^8$  Гц<sup>1/2</sup>Вт<sup>-1</sup>см. То есть гидрохимическое осаждение пленки PbSe(I) из реакционной смеси, содержащей хлорид олова (II) в качестве антиоксиданта процесса окисления селеномочевины, обеспечивает максимальную обнаружительную способность, показывая перспективность использования этого материала для охлаждаемых датчиков ИК-излучения.

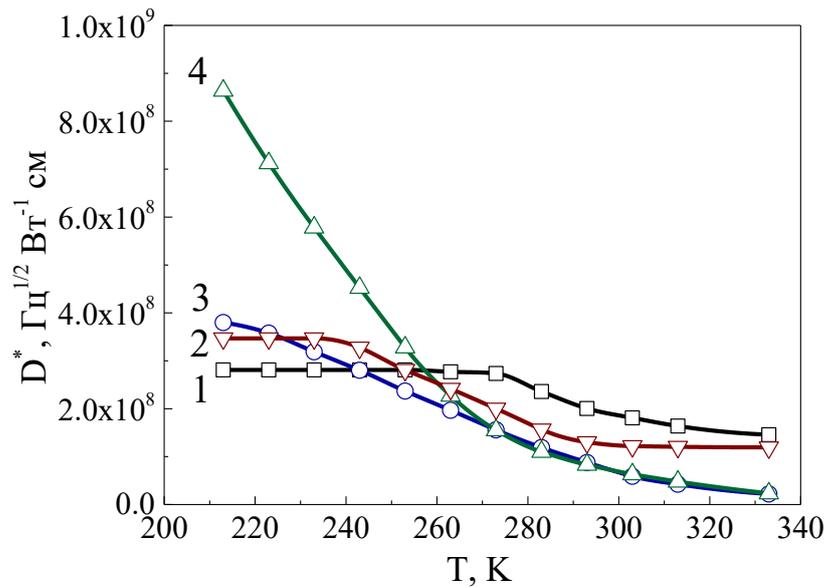


Рисунок 5.12 – Температурная зависимость обнаружительной способности фоточувствительных элементов на основе PbSe(I), полученных гидрохимическим осаждением с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4). Температура отжига 653 К. Размеры чувствительных элементов 2×2 мм.

#### 5.4. Выбор перспективного антиоксиданта для гидрохимического синтеза пленок PbSe(I)

Как показали проведенные исследования, все синтезированные пленки PbSe(I) с использованием антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$  после термоактивации обладают фоточувствительностью. Однако более подробные исследования полупроводниковых свойств пленок выявили некоторые различия, которые будут определять рекомендации по их дальнейшему использованию.

Так, образцы, синтезированные с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  обладают максимальной чувствительностью при комнатной температуре, которая составляет 740-750 мкВ. Такие материалы могут быть перспективны для изготовления на их основе ИК-детекторов, не требующих глубокого охлаждения, в частности, для спектрометров, лазерных радаров и камер, находящих применение в спектрометрии и астрономии [61].

Следует отметить, что добавление аскорбиновой кислоты к раствору сульфита натрия в процессе осаждения приводит к улучшению функциональных свойств селенида свинца без снижения фоточувствительности. Было установлено, что использование смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  способствует уменьшению ширины запрещенной зоны, а также повышает упругость полупроводникового материала, в связи с чем, полученный с ее использованием  $\text{PbSe(I)}$  может быть использован в охлаждаемых детекторах, обладающих чувствительностью в диапазоне длин волн 2-5 мкм. Можно предположить, что увеличение аскорбиновой кислоты в реакционной смеси приведет к снижению ширины запрещенной зоны селенида свинца, что значительно расширит его применение в качестве материала для ИК-детекторов в средней и дальней области спектра.

Пленки селенида свинца, синтезированные с использованием  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , при комнатной температуре обладают наименьшим фотооткликом в серии исследуемых образцов (620 и 480 мкВ соответственно). Однако при глубоком охлаждении их фоточувствительность возрастает более чем в 10 раз, что делает их привлекательными материалами для ИК-детекторов, работающих в более дальнем диапазоне длин волн ( $> 4.5$  мкм). При охлаждении пленочных образцов  $\text{PbSe(I)}$  величина их темнового сопротивления увеличивается незначительно, что указывает на высокие упругие свойства пленок, позволяющие их использовать в преобразователях тепловой энергии в электрическую (термоэлементы).

## Выводы по главе 5

1. Показано, что введение йодида аммония в реакционную смесь оказывает существенное влияние на архитектуру тонкопленочного селенида свинца. Текстурированность свежесажженных легированных йодом пленок  $\text{PbSe}$  по направлению [200] снижается в 1.2-2.5 раза, уменьшается размер ОКР в 5-10 раз, а микронапряжения растут в 38 раз при использовании  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , в 195 раз смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и 490 раз –  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , период кристаллической решетки увеличивается на 1.7-1.8 % по сравнению с нелегированным слоем  $\text{PbSe}$ .

2. Рентгеноструктурным анализом установлено увеличение периода кристаллической решетки свежеосажденных в присутствии йодида аммония пленок PbSe от  $6.1298 \pm 0.0004 \text{ \AA}$  ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $6.2519 \pm 0.0008 \text{ \AA}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $6.2659 \pm 0.0007 \text{ \AA}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) до  $6.2488 \pm 0.0013 \text{ \AA}$  ( $\text{SnCl}_2$ ), сопровождающееся ростом содержания в них йода от  $2 \pm 1 \text{ ат.}\%$  ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) до  $10 \pm 1 - 11 \pm 1 \text{ ат.}\%$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ ).

3. Рентгенофазовым анализом установлено, что термоактивация пленок PbSe(I) на воздухе при 653 К приводит к уменьшению периода кристаллической решетки до  $6.1049 - 6.1065 \text{ \AA}$  за счет удаления йода и к образованию кислородсодержащих фаз  $\text{PbSeO}_3$ ,  $\text{PbSeO}_4$  и оксидов свинца ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}$ ), ответственных за их фоточувствительные свойства.

6. Экспериментально найденные величины оптической ширины запрещенной зоны пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии ингибиторов процесса окисления селеномочевины  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  составили при прямом энергетическом переходе  $0.34 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ,  $0.36 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ,  $0.37 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ,  $0.39 \pm 0.01 \text{ эВ}$ , а при непрямом –  $0.25 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ,  $0.19 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ,  $0.13 \pm 0.01 \text{ эВ}$ ,  $0.15 \pm 0.01 \text{ эВ}$ , что служит подтверждением примесной проводимости за счет образования кислородсодержащих соединений и легированием йодом.

5. По результатам низкотемпературных исследований определена термическая ширина запрещенной зоны пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии ингибиторов процесса окисления селеномочевины  $\text{SnCl}_2$  ( $0.265 \pm 0.007 \text{ эВ}$ ),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $0.271 \pm 0.007 \text{ эВ}$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $0.308 \pm 0.008 \text{ эВ}$ ) и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $0.349 \pm 0.009 \text{ эВ}$ ).

7. Максимальное значение вольтовой чувствительности отожденных пленок PbSe(I) при комнатной температуре составило от 480 до 750 мкВ. При этом лучшие характеристики имеют пленки, осажденные с использованием ингибитора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в реакционной смеси.

8. Низкотемпературные исследования “чипов” размером  $2 \times 2 \text{ мм}$  на основе пленок PbSe(I), синтезированных с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и его смеси с  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  показали, что при охлаждении вольт-ваттная чувствительность, увеличивается в

3.0-4.2 раза, а с  $C_6H_8O_6$  и  $SnCl_2$  – в 13-15 раз с одновременным повышением омического сопротивления.

9. Обнаружительная способность “чипов” размером  $2 \times 2$  мм на основе пленок  $PbSe(I)$  при температуре 300 К составила  $5.9 \cdot 10^7$  ( $C_6H_8O_6$ ),  $6.3 \cdot 10^7$  ( $SnCl_2$ ),  $1.2 \cdot 10^8$  ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ),  $1.8 \cdot 10^8$  ( $Na_2SO_3$ )  $\Gamma_{\text{ц}}^{1/2} \text{Вг}^{-1} \text{см}$ . При охлаждении до 213 К наблюдается повышение обнаружительной способности “чипов” на основе пленок  $PbSe(I)$ , синтезированных в присутствии  $SnCl_2$ , до  $8.6 \cdot 10^8$   $\Gamma_{\text{ц}}^{1/2} \text{Вг}^{-1} \text{см}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика оценки устойчивости водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в зависимости от состава реакционной среды. Установлено, что свежеприготовленные водные растворы селеномочевины устойчивы не более 2 минут. В щелочной среде разложение селеномочевины усиливается за счет нуклеофильной атаки гидроксид-иона по атому углерода в молекуле  $CSe(NH_2)_2$ . В кислой среде, создаваемой азотной либо серной кислотами, окисление халькогенизатора замедляется, раствор остается устойчивым до двух часов, а стабильность водного раствора селеномочевины в присутствии уксусной кислоты снижается до 30 мин. Соляная кислота активно интенсифицирует процесс разложения селеномочевины, в результате чего выделение элементарного селена наблюдается уже через 2 минуты.

2. Установлена возможность использования в качестве ингибиторов процесса окисления селеномочевины веществ, создающих восстановительную среду: сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$ , и ее смеси с сульфитом натрия, хлорида олова  $SnCl_2$ . Обнаружен синергетический эффект антиоксидантного действия на процесс окисления селеномочевины при совместном использовании сульфита натрия и аскорбиновой кислоты.

3. Проведена оценка особенностей образования и гидроксидного осаждения селенида свинца в присутствии ингибиторов окисления селеномочевины различной природы с определением энергии активации процесса образования твердой фазы  $PbSe$ , значения которой в реакционных системах, содержащих  $Na_2SO_3$ ,  $C_6H_8O_6$ ,  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$  и  $SnCl_2$ , соответственно составили  $25.3 \pm 0.2$ ,  $34.8 \pm 0.3$ ,  $26.1 \pm 0.6$ ,  $24.7 \pm 0.1$  кДж/моль. Показаны отличия в механизме зародышеобразования селенида свинца в присутствии различных антиоксидантов.

4. Показано влияние веществ с различным антиоксидантным действием на морфологию, гранулометрический и химический состав, кристаллическую структуру пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси. В ряду добавок  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $C_6H_8O_6$ ,  $SnCl_2$  наблюдается тенденция к уменьшению периода кристаллической решетки от

$6.1531 \pm 0.0001$  до  $6.1367 \pm 0.0002$  Å, а также возрастанию доли частиц нанодиапазона в составе слоя.

5. Показано влияние добавки йодида аммония, играющего роль сенситизатора к ИК-излучению, на состав и структуру свежесоздаваемых пленок. Оцененный по уширению дифракционных отражений средний размер частиц в пленках PbSe(I) уменьшается в 3 ( $C_6H_8O_6$ ), в 5 ( $SnCl_2$ ), в 10 ( $Na_2SO_3$ ) и в 17 раз ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ). Вхождение йода в состав пленок способствует увеличению в них микронапряжений, а также образованию в ряде случаев фазы  $PbI_2$ .

6. Определены условия термосенситизации пленок PbSe к ИК-излучению. Отжиг при 653 К приводит к образованию в слоях кислородсодержащих фаз селенита  $PbSeO_3$ , селената  $PbSeO_4$  и оксидов свинца ( $Pb_3O_4$  и  $PbO_x$ ). Содержание кислорода в пленках после отжига монотонно увеличивается при использовании антиоксидантов в ряду  $Na_2SO_3$  ( $40 \pm 4$  ат.%),  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$  ( $42 \pm 4$  ат.%),  $C_6H_8O_6$  ( $53 \pm 5$  ат.%) и  $SnCl_2$  ( $54 \pm 5$  ат.%).

7. Для пленок селенида свинца, синтезированных по разработанной методике с использованием различных антиоксидантов, определены пороговые фотоэлектрические характеристики. Максимальные значения сигналов фотоотклика при комнатных условиях получены для слоев, осажденных с использованием добавки  $Na_2SO_3$  и его смеси с аскорбиновой кислотой, а при низких температурах при введении  $SnCl_2$  и  $C_6H_8O_6$ .

8. По результатам низкотемпературных исследований синтезированных пленок определена энергия термической запрещенной зоны, значения которой составили  $0.265 \pm 0.007$ ,  $0.271 \pm 0.007$ ,  $0.308 \pm 0.008$ ,  $0.349 \pm 0.009$  эВ для слоев, полученных с использованием антиоксидантных добавок  $SnCl_2$ ,  $C_6H_8O_6$ ,  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$  и  $Na_2SO_3$  соответственно. По спектрам пропускания определена оптическая ширина запрещенной зоны полученных пленок, которая в случае непрямых переходов составила  $0.13 \pm 0.01$  эВ ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ),  $0.15 \pm 0.01$  эВ ( $Na_2SO_3$ ),  $0.19 \pm 0.01$  эВ ( $SnCl_2$ ) и  $0.25 \pm 0.01$  эВ ( $C_6H_8O_6$ ), а при прямых переходах  $0.79 \pm 0.02$  эВ ( $Na_2SO_3$ ),  $0.74 \pm 0.02$  эВ ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ),  $0.69 \pm 0.02$  эВ ( $C_6H_8O_6$ ),  $0.60 \pm 0.02$  эВ ( $SnCl_2$ ) и  $0.39 \pm 0.01$  эВ ( $Na_2SO_3$ ),  $0.37 \pm 0.01$  эВ ( $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ),

$0.36 \pm 0.01$  эВ ( $\text{SnCl}_2$ ),  $0.34 \pm 0.01$  эВ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), что характерно для многофазовой варизонной структуры.

9. Разработаны физико-химические и технологические условия гидрокимического осаждения и последующей термосенсибилизации пленок  $\text{PbSe(I)}$  с использованием различных ингибиторов окисления селеномочевины. Изготовленные ИК-детекторы на основе  $\text{PbSe(I)}$  с размерами чувствительных элементов  $2 \times 2$  мм отличаются высокими значениями обнаружительной способности (до  $1.46 \cdot 10^8 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{см}$  в случае использования  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Для пленок, осажденных с использованием  $\text{SnCl}_2$ , в температурном диапазоне 213-333 К обнаружительная способность возрастает более, чем в 10 раз. Даны рекомендации по практическому использованию синтезированных термосенсибилизированных пленок  $\text{PbSe(I)}$ , исходя из их пороговых характеристик.

#### **Перспективы дальнейшей разработки темы исследований**

Полученные в работе результаты использования антиоксидантов различной природы в качестве ингибиторов окисления селеномочевины могут быть использованы для разработки технологии гидрокимического осаждения других селенидов металлов и твердых растворов на их основе с целью получения высокофункциональных полупроводниковых соединений. Пленки селенида свинца, синтезированные с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , обладают максимальной чувствительностью при комнатной температуре, поэтому могут быть использованы при изготовлении на их основе ИК-детекторов, не требующих глубокого охлаждения, в частности, спектрометров, лазерных радаров и камер, находящих применение в спектрометрии и астрономии. Для пленок  $\text{PbSe(I)}$ , осажденных с использованием  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , характерен рост фоточувствительности при глубоком охлаждении чувствительного элемента более, чем в 10 раз, что делает их привлекательными материалами для ИК-детекторов, работающих в более дальнем диапазоне длин волн ( $> 4.5$  мкм).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Shyju, T.S. Investigation on structural, optical, morphological and electrical properties of thermally deposited lead selenide (PbSe) nanocrystalline thin films / T.S. Shyju, S. Anandhi, R. Sivakumar, S.K. Garg, R. Gopalakrishnan // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – Vol. 353. – P. 47–54.
2. Barote Maqbul, A. Chemical bath deposited PbSe thin films: optical and electrical transport properties / A. Barote Maqbul, A. Yadav Abhijit, V. Surywanshi Rangrao, P. Deshmukh Lalasaheb, U. Masumdar Elahipasha // *Research Journal of Chemical Sciences*. – 2012. – Vol. 2. – N 1. – P. 15–19.
3. Nair, P.K. Thermoelectric prospects of chemically deposited PbSe and SnSe thin films / P K Nair, Ana Karen Martínez, Ana Rosa García Angelmo, Enue Barrios Salgado, M T S Nair // *Semiconductor Science and Technology*. – 2018. – Vol. 33. – N 3. – P. 035004. DOI: 10.1088/1361-6641/aaa592.
4. Мухамедзянов, Х.Н. Получение наноструктурированных высокофункциональных пленок селенида свинца / Х.Н. Мухамедзянов, М.П. Миронов, С.И. Ягодин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // *Цветные металлы*. – 2009. – Т. 12. – С. 57–60.
5. Марков, В.Ф. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 2. Кинетико-термодинамическое определение условий образования селенида свинца в этилендиамин-ацетатной системе / В.Ф. Марков, М. П. Миронов, Л.Н. Маскаева, С.В. Брежнев // *Бутлеровские сообщения*. – 2009. – Т. 17. – № 6. – С. 22–32.
6. Lv, W. Hydrothermal synthesis and characterization of novel PbSe dendritic structures/ X. Wang, Q. Qiu, F. Wang, Zh. Luo, W. Weng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 493. – P. 358–361.
7. Смирнова, З.И. Модификация пленки селенида свинца путем выдержки в растворе соли олова (II) / З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин, М. В. Кузнецов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2012. – Том 14. – № 2. – С. 250–255.

8. Миронов, М.П. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 3. Кинетико-термодинамические исследования осаждения селенида олова (II) в трилонатной системе селеномочевинной / М.П. Миронов, Л.Д. Лошкарева, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 17. – № 6. – С. 22–32.
9. Буткевич, В.Г. Фотоприемники и фотоприемные устройства на основе поликристаллических и эпитаксиальных слоев халькогенидов свинца / В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус // Прикладная физика. – 2001. – № 6. – С. 66–112.
10. Яцимирский, В.К. Окисление аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии гетеробиметаллических комплексов меди / В.К. Яцимирский, В.Г. Герасева, Т.Н. Безуглая, В.Е. Диук // Укр. Хим. Журн. – 2009. – Т. 75. – №3. – С. 43–48.
11. Солдатенко, Е.М. Химические способы получения наночастиц меди / Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.37. – №1. – С. 103–113.
12. Пантелеев, А.В. Исследование химического синтеза наночастиц золота и сопровождающих его цветовых превращений / А.В. Пантелеев, Д.Н. Вавулин, А.В. Альфимов, О.В. Андреева, Е.М. Арысланова, С.А. Чивилихин // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 6. – С. 123-133.
13. Ормонт, Б. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие для студентов техн. вузов / под ред. В. М. Глазова. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. школа, 1982. – 528 с.
14. Seung, J.B. Low-temperature annealing for highly conductive lead chalcogenide quantum dot solids / J.B. Seung, K. Kim, K.S. Lim, S.M. Jung, Y.-C. Park, D.G. Han, S. Lim, S.Yoo, S. Jeong // J. Phys. Chem. c. –2011. – Vol. 115. – N 3. – P. 607–612
15. Androulakis, J. Thermoelectrics from abundant chemical elements: high-performance nanostructured PbSe–PbS / J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D.-Y.

- Chung, V. Dravid, M. Kanatzidis // *Am. Chem. Soc.* 2011. – Vol. 133. – P. 10920–10927.
16. Зимин, С.П. Наноструктурированные халькогениды свинца: монография / С.П. Зимин, Е.С. Горлачев. – Ярославль: ЯрГУ, 2011. – 232 с.
  17. Зимин, С.П. Изменение проводимости тонких пленок селенида свинца после плазменного травления / С.П. Зимин, И.И. Амиров, В.В. Наумов // *ФТП.* – 2016. – Т. 50. – Вып. 8. – С.1146–1150.
  18. Pillai, A.D.R. ALD growth of PbTe and PbSe superlattices for thermoelectric applications / A.D.R. Pillai, K. Zhang, K. Bollenbach, D. Nminibapiel, W. Cao, H. Baumgart, V.S.K. Chakravadhanula, C. Ktibel, V. Kochergin // *ECS Trans.* – 2013. – Vol. 58. – N 10. – P. 131–139.
  19. Wang, X.J. Growth of PbSe on ZnTe/GaAs(211) by molecular beam epitaxy / X.J. Wang, Y.B. Hou, Y. Chang, C.R. Becker, R.F. Klie, R. Kodama, F. Aqariden, S. Sivananthan // *J.Cryst Growth.* – 2010. – Vol. 312. – P. 910–913.
  20. Sun, X. Structure and composition effects on electrical and optical properties of sputtered PbSe thin films / X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A.A. Volinsky // *Thin solid films.* – 2015. – Vol. 592. – P.59–68.
  21. Mukherjee, N. Comparative study on the properties of galvanically deposited nano- and microcrystalline thin films of PbSe / N. Mukherjee, A. Mondal // *J. Electron. Mater.* – 2010. – Vol. 39. – 1177–1185.
  22. Зарубин, И.В. Химический сенсор на основе гидроксидически осажденной пленки PbS для определения свинца в водных растворах / И.В. Зарубин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Н.В. Зарубина, М.В. Кузнецов // *Журнал аналитической химии.* – 2017. – Т. 72. – № 3. – С. 266–272.
  23. Маскаева, Л.Н. Структура и термическая устойчивость прекурсорных наноструктурированных порошков сульфида и селенида меди(I) / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Е.А. Федорова, И.А. Берг, Р.Ф. Самигуллина, В.И. Воронин // *Журнал прикладной химии.* – 2017. – Т. 90. – Вып. 10. – С. 1287–1294.

24. Маскаева, Л.Н. Пленки пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$ : прогнозирование состава, химический синтез, микроструктура / Л.Н. Маскаева, И.В. Ваганова, В.Ф. Марков, В.И. Воронин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 5. – С. 553–563.
25. Форостяная, Н.А. Влияние морфологии пленок сульфида кадмия на процесс ионообменного замещения на границе с раствором соли свинца / Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева, С.А. Бахтеев, Р.А. Юсупов, В.Ф. Маркова, С.Г. Васильева, В.И. Воронин // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, – № 8, – С. 1374–1382.
26. Абрикосов, Ю.Н. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A_4B_6$ . / Ю.Н. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М: «Наука». – 1975. – 195 с.
27. Полещук, О.Х. Квантово-химическое исследование структуры и свойств халькогенидов свинца / О.Х. Полещук, Н.Б. Егоров, Е.В. Полицинский, М.Н. Зермаханов, П.А. Саидахметов, А.Л. Ивановский // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – С. 556–561.
28. Бьюб, Р. Фотопроводимость твердых тел. / Р. Бьюб, пер. с англ. – М.: ИЛ, 1962. – 558 с.
29. Peng, H. Electronic structure and transport properties of doped PbSe / H. Peng, J.-H. Song, M.G. Kanatzidis, A.J. Freeman // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 84. – P. 125207-1 – 125207-13.
30. Erwin, S.C. Doping PbSe nanocrystals: Predictions based on a trapped-dopant model / S.C. Erwin // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 235433-1 – 235433-8.
31. Теруков, И.Е. Электронный обмен между нейтральными и ионизованными центрами германия в PbSe / И.Е. Теруков, Э.С. Хужакулов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – Вып. 12. – С. 1420–1422.
32. Немов, С.А. Энергетические параметры двухэлектронных центров олова в PbSe / С.А. Немов, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Н.П. Серегин, Э.С. Хужакулов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – Вып. 6. – С. 669–672.

33. Mclane, G. Surface interaction of H and O<sub>2</sub> on thin PbSe epitaxial films / G. Mclane, J.N. Zemel // *Thin Solid films*. – 1971. – Vol. 7. – P. 229–246.
34. Yasuoka, Y. Photoconductivity of PbSe films / Y. Yasuoka, M. Wada // *J. J. Appl. Phys.* – 1970. – Vol. 9. – N 5. – P. 452–457.
35. Хадсон, Р. Инфракрасные системы / Р. Хадсон, пер. с англ – М.: Мир, 1972. – 484 с.
36. Бараночников, М.Л. Приемники и детекторы излучений. Справочник / М.Л. Бараночников. – М.: ДМК Пресс, 2017. – 1041 с.
37. Ekuma, C.E. Optical properties of PbTe and PbSe / C.E. Ekuma, D.J. Singh, J. Moreno, M. Jarrell // *Phys. Rev. B*. – 2012. Vol. 85. – N 8. – P. 085205-1 – 085205-7.
38. Theocharous, E. Absolute linearity measurements on a PbSe detector in the infrared / E. Theocharous // *Infrared Physics & Technology*. – 2007. – Vol. 50. – P. 63–69.
39. Мухамедзянов, Х.Н. Сравнительные фотоэлектрические характеристики наноструктурированных пленок Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se, полученных совместным и послойным осаждением PbSe и SnSe / Х.Н. Мухамедзянов, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // *Физика и техника полупроводников*. 2014. – Т. 48. – Вып. 2. – С. 278–282.
40. Корнеева, М.Д. Современное состояние и новые направления полупроводниковой ИК-фотоэлектроники. Часть 2 / М.Д. Корнеева, В.П. Пономаренко, А.И. Филачев // *Прикладная физика*. – 2011. – № 3. – С. 82–90.
41. Belenkov, A.N. The influence of mobile impurities on photoelectric properties of PbSe-based multiphase photosensitive structures / A.N. Belenkov, V.V. Davydov, S.B. Boyko, Z.N. Petrovskaya, A.Y. Karseev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2015. – Vol. 643. – P. 012027-1 – 012027-6.
42. Тропина, Н.Э. Многоэлементные приемники на основе селенида свинца для области спектра 2–5 мкм / Н.Э. Тропина // *Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики*. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 47–53.

43. Зарубин, И.В. Гидрохимический синтез, состав, структура и функциональные свойства пленок PbS, Cu<sub>2</sub>S, PbSe, Te для контроля водных сред : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Зарубин Иван Владимирович. – Екатеринбург, 2014. – 168 с.
44. Мухамедзянов, Х.Н. Разработка технологии гидрохимического синтеза пленок твердых растворов на основе селенидов свинца и олова для создания высокочувствительных ИК-детекторов : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.02 / Мухамедзянов Хафиз Науфалевич. – Екатеринбург, 2010. – 192 с.
45. Дьяков, В.Ф. Физико-химические закономерности получения пленок твердых растворов Sn<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>Se методом послойного гидрохимического осаждения PbSe и SnSe : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Дьяков Виктор Федорович. – Екатеринбург, 2010. – 161 с.
46. Neupane, M. Topological phase diagram and saddle point singularity in a tunable topological crystalline insulator / M. Neupane, S.-Y. Xu, R. Sankar, Q. Gibson, Y.J. Wang, I. Belopolski, N. Alidoust, G. Bian1, P.P. Shibayev, D.S. Sanchez, Y. Ohtsubo, A. Taleb-Ibrahimi, S. Basak, W.-F. Tsai, H. Lin, T. Durakiewicz, R. J. Cava, A. Bansil, F.C. Chou, M.Z. Hasan // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92. – P. 075131-1–075131-10.
47. Маскаева, Л.Н. Способ получения фоточувствительных химически осажденных пленок селенида свинца / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, З.И. Смирнова, Д.А. Белоусов, В.М. Юрк // Патент РФ № 2617350. 2017.
48. Миронов, М.П. Высокочувствительные быстродействующие ИК-детекторы для контроля перегрева букс колесных пар подвижного состава железнодорожного транспорта / М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Пожаровзрывобезопасность. – 2009. – Т. 18. – № 2. – С. 29–31.
49. Scaccabarozzi, D. Infrared thermometers for small wires drawing / D. Scaccabarozzi, B. Saggin, D. Baruffaldi, M. Tarabini // Measurement. – 2016. – Vol. 80. – P.108–114.

50. Lee, H. Calibration of a mid-IR optical emission spectrometer with a 256-array PbSe detector and an absolute spectral analysis of IR signatures / H. Lee, C. Oh, J.W. Hahn // *Infrared Physics & Technology*. – 2013. – Vol. 57. – P. 50–55.
51. Sierra, C. Multicolour PbSe sensors for analytical applications / C. Sierra, M.C. Torquemada, G. Vergara, M.T. Rodrigo, C. Gutiérrez, G. Pérez, I. Génova, I. Catalán, L.J. Gómez, V. Villamayor, M. Álvarez, D. Fernández, M.T. Magaz, R.M. Almazán // *Sensors and Actuators B*. – 2014. – Vol. 190. – P. 464–471.
52. Torquemada, M.C. Monolithic integration of uncooled PbSe bicolor detectors / M.C. Torquemada, V. Villamayor, L.J. Gómez, G. Vergara, M.T. Rodrigo, G. Pérez, I. Génova, I. Catalán, D. Fernández, R.M. Almazán, M. Álvarez, C. Sierra, C. Gutiérrez, M.T. Magaz, J. Plaza // *Sensors and Actuators A*. – 2013. – Vol. 199. – P. 297–303.
53. Рачковская, Г.Е. Стекла с наночастицами халькогенидов свинца для просветляющихся сред лазеров ближнего ИК-диапазона / Г.Е. Рачковская, А.М. Маляревич, Г.Б. Захаревич // *Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганических веществ*. – 2010. – Т. 1. – № 3. – С. 152–156
54. Gad, S. Optical and photoconductive properties of  $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Se$  nano-structured thin films deposited by thermal vacuum evaporation and pulsed laser deposition / S. Gad, M.A. Rafea, Y. Badr // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 515. – P. 101–107.
55. Маремьянин, К.В. Длинноволновые инжекционные лазеры на основе твердого раствора  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  и их использование для спектроскопии твердого тела / К.В. Маремьянин, А.В. Иконников, А.В. Антонов, В.В. Румянцев, С.В. Морозов, Л.С. Бовкун, К.Р. Умбеталиева, Е.Г. Чижевский, И.И. Засавицкий, В.И. Гавриленко // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. – Т. 49. – Вып. 12. – С.1672–1675.
56. Talapin, D.V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications / D.V. Talapin, J.-S. Lee, M.V. Kovalenko, E.V. Shevchenko // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – N 1. – P. 389–458.

57. Allan, G. Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals / G. Allan, C. Delerue // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 245321-1–245321-9.
58. Semonin, O.E. Quantum dots for next-generation photovoltaics / O.E. Semonin, J.M. Luther, M.C. Beard // *Materials today.* – 2012. – Vol.14. – N. 11. – P. 508–515.
59. Kershaw, S.V. Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: synthetic methods, heterostructures, assemblies, electronic and infrared optical properties / S.V. Kershaw, A.S. Susha, A.L. Rogach // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 3033–3087.
60. Etgar, L. Hierarchical conjugate structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and PbSe quantum dots for biological applications / L. Etgar, E. Lifshitz, R. Tannenbaum // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111. – N. 17. – P. 6238–6244.
61. Manis-Levy, H. Electrical and optical characterization of extended SWIR detectors based on thin films of nanocolumnar PbSe / H. Manis-Levy, T. Tempelman, N. Maman, R. Shikler, I. Visoly-Fisher, Y. Golan, G. Sarusi // *Infrared Physics and Technology.* – 2019. – Vol. 96. – P. 89–97.
62. Ali, H.M. Growth and opto-electro-structural properties of nanocrystalline PbSe thin films / H.M. Ali, S.A. Saleh // *Thin Solid Films.* – 2014. – Vol. 556 – P. 552–559.
63. Preetha, K.C. Band gap engineering in PbSe thin films from near-infrared to visible region by photochemical deposition method / K.C. Preetha, T.L. Remadevi // *J Mater Sci: Mater Electron.* – 2014. – Vol. 25. – P. 1783–1791.
64. Arivazhagan, V. Complementary NIR absorption of ZnSe induced by multiple PbSe submonolayers by vacuum deposition technique / V. Arivazhagan, M.M. Parvathi, S. Rajesh // *Vacuum.* – 2014. – Vol. 99. – P. 95–98.
65. Sun, Y. Polymer selection toward efficient polymer/PbSe planar heterojunction hybrid solar cells / Y. Sun, Z. Liu, J. Yuan, J. Chen, Y. Zhou, X. Huang, W. Ma // *Organic Electronics.* – 2015. – Vol. 24. – P. 263–271.
66. Semonin, O.E. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell / O.E. Semonin, J.M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A.J. Nozik, M.C. Beard // *Science.* – 2011. – Vol. 334. – P. 1530–1533.

67. Selvakumar, D. Formation of PbSe – ZnO thin film based heterostructure for solar cell applications / D. Selvakumar, R. Vasudevan, R. Jayavel // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – P. 14468–14472.
68. Arivazhagan, V. Quantum confinement of PbSe nanocrystals embedded in a spacer ZnSe matrix for solar cell applications / V. Arivazhagan, M.M. Parvathi, S. Rajesh, R. Sæterli, R. Holmestad // *Solar Energy*. – 2014. – Vol. 106. – P. 38–42.
69. Jiang, X. PbSe nanocrystal/conducting polymer solar cells with an infrared response to 2 micron / X. Jiang, R.D. Schaller, S.B. Lee, J.M. Pietryga, V.I. Klimov, A.A. Zakhidov // *J. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 22. – N. 8. – P. 2204–2210.
70. Anwar, S. Effect of deposition time on lead selenide thermoelectric thin films prepared by chemical bath deposition technique / S. Anwar, M. Pattanaik, B.K. Mishra, S. Anwar // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 34. – P. 45–51.
71. Pei, Y.-L. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS / Y.-L. Pei, Y. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 514. – P. 40–44.
72. Lee, Y. High-performance tellurium-free thermoelectrics: all-scale hierarchical structuring of p-type PbSe–MSe systems (M = Ca, Sr, Ba) / Y. Lee, S.-H. Lo, J. Androulakis, C.-I. Wu, L.-D. Zhao, D.-Y. Chung, T. P. Hogan, Vi. P. Dravid, M.G. Kanatzidis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – P. 5152–5160.
73. Wei, T.-R. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials / T.-R. Wei, C.-F. Wu, F. Li, J.-F. Li // *J Materiomics*. – 2018. – Vol. 4. – N 4. – P. 304–320.
74. Han, Y. Improved thermoelectric performance of Nb-doped lead selenide / Y. Han, Z. Chen, C. Xin, Y. Pei, M. Zhou, R. Huang, L. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 600. – P. 91–95.
75. Gayner, C. Effects of Ni doping induced band modification and Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> nanoinclusion on thermoelectric properties of PbSe / C. Gayner, R. Sharma, M. K. Das, K.K. Kar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 699. – P. 679–689.

76. Zeng, L. Enhanced thermoelectric performance in PbSe-SrSe solid solution by Mn substitution / L. Zeng, J. Zhang, L. You, H. Zheng, Y. Liu, L. Ouyang, P. Huang, J. Xing, J. Luo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 687. – P. 765–772.
77. Земсков, В.С. Термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью на основе соединений в системе PbSe – Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретьова, И.Ю. Нихезина // *Перспективные материалы*. – 2011. – № 3. – С. 5–14.
78. Simpson O. Conductivity of evaporated films of PbSe / O. Simpson // *Nature*. Lond. – 1948. – Vol. 159. – P. 818.
79. Moss, T.S. Spectral response of PbSe / T.S. Moss, R.P. Chasmar // *Nature*. Lond. – 1948. – Vol. 161. – P. 244.
80. Тропина, Н.Э. Влияние диэлектрической фазы на спектр фотолюминесценции фрактально структурированных нанокompозитных пленок селенида свинца / Н.Э. Тропина, З.Н. Петровская, И.О. Черноглазова // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43. – Вып. 11. – С. 1477–1480.
81. Голубченко, Н.В. Исследование слоев на основе селенида свинца методами сканирующей туннельной микроскопии / Н.В. Голубченко, М.А. Иошт, В.А. Мошников // *Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ"*. – 2008. – № 1. – С. 71–75.
82. El-Shazly, E.A.A. Determination and analysis of optical constants for thermally evaporated PbSe thin films / E.A.A. El-Shazly, I.T. Zedan, K.F.A. El-Rahman // *Vacuum*. – 2011. – Vol. 86. – P. 318–323.
83. Jadhav, S.R. Study of optical properties of co-evaporated PbSe thin films / S.R. Jadhav, U.P. Khairnar // *Archives of Applied Science Research*. – 2012. – Vol. 4. – N 1. – P. 169–177.
84. Hoomi, S. Large-scale and facile fabrication of PbSe nanostructures by selenization of a Pb sheet / S. Hoomi, R. Yousefi, F. Jamali-Sheini, A. Saaedi, M. Cheraghizade, W.J. Basirun, N.M. Huang // *Functional Materials Letters*. – 2015. – Vol. 8. – N. 6 – P. 1550063-1–1550063-5.

85. Feng, W. Impact of thickness on crystal structure and optical properties for thermally evaporated PbSe thin films / W. Feng, H. Zhou, F. Chen // *Vacuum*. – 2015. – Vol. 114. – P. 82–85.
86. Гамарц, А.Е. Определение концентрации носителей заряда в поликристаллических слоях селенида свинца на основе спектров отражения / А.Е. Гамарц, Ю.М. Канегеева, В.А. Мошников // *Физика и техника полупроводников*. – 2005. – Т. 39. – Вып. 6. – С. 667–668.
87. Ma, D.W. Preparations and characterizations of polycrystalline PbSe thin films by a thermal reduction method / D.W. Ma, C. Cheng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 6595–6598.
88. Sun, X. Study on the growth mechanism and optical properties of sputtered lead selenide thin films / X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A. A. Volinsky // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 356. – P. 978–985.
89. Feng, W. Influence of substrate temperature on structural, morphological and electrical properties of PbSe film deposited by radio frequency sputtering / W. Feng, X. Wang, F. Chen, W. Liu, H. Zhou, S. Wang, H. Li // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 578. – P.25–30.
90. Feng, W. Effects of sputtering power on properties of PbSe nanocrystalline thin films deposited by RF magnetron sputtering / W. Feng, X. Wang, H. Zhou, F. Chen // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 109. – P. 108–111.
91. Sun, X. Thickness effect on the band gap of magnetron sputtered  $\text{Pb}_{45}\text{Se}_{45}\text{O}_{10}$  thin films on Si / X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A.A. Volinsky // *Physica E*. – 2015. – Vol. 67. – P. 152–158.
92. Carder, D.A. Atomic retention and near infrared photoluminescence from PbSe nanocrystals fabricated by sequential ion implantation and electron beam annealing / D.A. Carder, A. Markwitz, R.J. Reeves, J. Kennedy, F. Fang // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2013. – Vol. 307. – P. 154–157.
93. Голубченко, Н.В. Кинетика и механизмы окисления поликристаллических слоев селенида свинца, легированных висмутом / Н.В. Голубченко, В.А.

- Мошников, Д.Б. Чеснокова // *Материалы электронной техники*. – 2005. – № 1. – С. 23–28.
94. Ivanou, D.K. Electrochemical deposition of nanocrystalline PbSe layers onto p-Si (100) wafers / D.K. Ivanou, E.A. Streltsov, A.K. Fedotov, A.V. Mazanik // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 487. – P. 49–53.
95. Янг, Ю.Дж. Электроосаждение микро- и нанокристаллического селенида свинца из щелочных селеносульфатных растворов / Ю.Дж. Янг, В. Ли // *Электрохимия*. – 2013. – Т 49. – № 4. – С. 428–433.
96. Lin, S. Nanoscale semiconductor  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $x=0.2$ ) thin films synthesized by electrochemical atomic layer deposition / S. Lin, X. Zhang, X. Shi, J. Wei, D. Lu, Y. Zhang, H. Kou, C. Wang // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 5803–5807.
97. Suh, Y. Morphological and microstructural evolution of PbSe films grown on thermally oxidized Si (111) substrates by chemical bath deposition / Y. Suh, S.-H. Suh, S.Y. Lee, G.-H. Kim // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 628. – P. 148–157.
98. Kale, R.B. Room temperature chemical synthesis of lead selenide thin films with preferred orientation / R.B. Kale, S.D. Sartale, V. Ganesan, C.D. Lokhande, Y.-F. Lin, S.-Y. Lu // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253. – P. 930–936.
99. Kim, D. Solution-processed fabrication of perfectly (200)-oriented lead selenide thin films / D. Kim, H.S. Kim // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 215. – P. 191–194.
100. Liu, Y. Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids / Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H.W. Hillhouse, M. Law // *Nano Lett*. – 2010. – Vol. 10. – P. 1960–1969.
101. Heredia-Cancino, J.A. Optical and structural properties of PbSe films obtained by ionic exchange of lead oxyhydroxycarbonate in a selenium-rongalite solution / J.A. Heredia-Cancino, T. Mendivil-Reynoso, R. Ochoa-Landin, R. Ramírez-Bon, S.J. Castillo // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – Vol. 56. – P. 90–93.
102. Khataee, A. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of Er-doped PbSe nanoparticles as a visible light-activated photocatalyst / A. Khataee, S. Arefi-

- Oskoui, M. Fathinia, A. Esmaeili, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, N. Hannabard // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 398. – P. 255–267.
103. Hodes, G. *Chemical solution deposition of semiconductor films* / G. Hodes. – New York: Marcel Dekker, Inc, 2002. – 388 p.
104. Thanikaikarasan, S. *Growth and characterization of lead selenide thin films* / S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, A. Kathalingam, J.-K. Rhee // *J Mater Sci: Mater Electron*. – 2012. Vol. 23. – P.1562–1568.
105. Jin, B.B. *Pulsed voltage deposited lead selenide thin film as efficient counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells* / B.B. Jin, Y.F. Wang, X.Q.Wang, J.H. Zeng // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 369. – P. 436–442.
106. Kubát, V. *3-(Diphenylchalcogenophosphoryl)propionic acids as precursors for metal selenides and tellurides* / V. Kubát, M. Babiak, Z. Trávníček, J. Novosad // *Polyhedron*. – 2017. – Vol. 124. – P. 62–67.
107. Xu, J. *Hydrothermal synthesis of cuboidal PbSe microcrystals via an EDTA reduction route* / J. Xu, J. Zhang, J. Qian // *Materials Letters*. – 2010. – Vol. 64. – P. 771–774.
108. Preetha, K.C. *Effect of hydrazine hydrate concentration on structural, surface morphological and optoelectronic properties of SILAR deposited PbSe thin films* / K.C. Preetha, T.L. Remadevi // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 39. – P. 178–187.
109. Hostetler, E.B. *Synthesis of colloidal PbSe nanoparticles using a microwave-assisted segmented flow reactor* / E.B. Hostetler, K.-J. Kim, R.P. Oleksak, R.C. Fitzmorris, D.A. Peterson, P. Chandran, C.-H. Chang, B.K. Paul, D.M. Schut, G.S. Herman // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 128. – P. 54–59.
110. Baek, I.C. *Ligand-dependent particle size control of PbSe quantum dots* / I.C. Baek, S.I. Seok, N.C. Pramanik, S. Jana, M.A. Lima, B.Y. Ahn, C.J. Lee, Y.J. Jeong // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 310. – P. 163–166.
111. Law, M. *Structural, optical, and electrical properties of PbSe nanocrystal solids treated thermally or with simple amines* / M. Law, J.M. Luther, Q. Song, B.K.

- Hughes, C.L. Perkins, A.J. Nozik // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. – N. 18. – P. 5974–5985.
112. Hosseinpour-Mashkani, S.M. Synthesis and characterization of lead selenide nanostructure through simple sonochemical method in the presence of novel precursor / S.M. Hosseinpour-Mashkani, M. Ramezani, M. Vatanparast // *Materials Science in Semiconductor Processing.* – 2014. – Vol. 26. – P. 112–118.
113. Maqbul A., B. Chemical bath deposited PbSe thin films: optical and electrical transport properties / B. Maqbul A., Y. Abhijit A., S. Rangrao V1, D. Lalasaheb P., M. Elahipasha U. // *Research Journal of Chemical Sciences.* – 2012. – Vol. 2. – N 1. – P. 15–19.
114. Luther, J.M. Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-Ethanedithiol / J.M. Luther, M. Law, Q. Song, C.L. Perkins, M.C. Beard, A.J. Nozik // *ACS NANO.* – 2008. – Vol. 2. – N 2. – P. 271–280.
115. Форостяная, Н.А. Влияние природы лиганда на граничные условия образования и морфологию нанокристаллических пленок сульфида кадмия / Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // *Журнал общей химии.* – 2015. – Т. 85. – Вып. 11. – С. 1769–1776.
116. Баканов, В.М. Термосенсибилизация химически осажденных пленок селенида свинца / В.М. Баканов, З.И. Смирнова, Х.Н. Мухамедзянов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2001. – Т.13. – № 4. – С. 401–408.
117. Bakanov, V.M. Thermosensitization of nanostructured PbSe Films / V.M. Bakanov, L.N. Maskaeva, V.F. Markov // *Chimica Techno Acta.* – 2015. – №2. – P. 164–170.
118. Reynolds, I.E. // *Chem. Soc. (London).* – 1884. – Vol.45. – P. 162–165.
119. Kicinski, F. The preparation of photoconductive cells by chemical deposition of lead sulphide / F. Kicinski // *Chem. Ind.* – 1948. – № 4. – P. 54–57.
120. Pick, H. Herstellung spiegelunder Niederschalage durch chemische reactionen / H. Pick // *Zs. Phys.* – 1949. – Vol. 126. – N 1. – P. 12–19.

121. Боде Д. Е. Детекторы на основе солей свинца. В кн.: Физика тонких пленок. / Под ред. Г. Хасса, Р.Э. Туна – М.: Мир, 1968. – с. 299.
122. Лундин, А.Б. К вопросу о механизме химического осаждения тонких пленок селенида свинца / А.Б. Лундин, Г.А. Китаев // Неорг. материалы. – 1965. – Т. 1. – № 12. – С. 2102–2106.
123. Фофанов, Г.М. Анализ условий осаждения селенидов металлов из водных растворов селеносульфатом натрия / Г.М. Фофанов, Г.А. Китаев // Ж. неорг. химии. – 1969. – Т. 14. – № 1. – С. 616–620.
124. Островская, И.К. Исследование поведения селеномочевины, сульфита и селеносульфата натрия в растворах, применяемых для осаждения пленок селенида кадмия / И.К. Островская, Л.Е. Ятлова, Г.А. Китаев, А.А. Великанов // Химия и химическая технология. – 1977. – Т. 20. – Вып. 3. – С. 319–322.
125. Китаев, Г.А. Химический способ осаждения тонких пленок селенида свинца / Г.А. Китаев, А.Б. Лундин, С.Г. Мокрушин // Изв. высш. уч. завед. СССР. Химия и химическая технология. – 1966. – Т. 9. – № 4. – С. 574–576.
126. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 218 с.
127. Pawar, S.M. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films / S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.-S. Joo, C.D. Lokhande // Current Applied Physics – 2011. – Vol. 11. – P. 117–161.
128. Марков, В.Ф. Прогнозирование состава твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$  при химическом осаждении из водных растворов / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев // Неорганические материалы. – 2000. – Т.36. – №12. – С.1421–1423.
129. Марков, В.Ф. Расчет граничных условий образования твердой фазы сульфидов и селенидов осаждением тио- и селеномочевинной / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 86. – № 8. – С. 1421–1426.

130. Туленин, С.С. Гидрохимическое осаждение пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и халькопиритных структур на их основе : дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04 / Станислав Сергеевич Туленин. – Екатеринбург., 2015. – 197 с.
131. Марков, В.Ф. Термодинамический анализ условий образования и химическое осаждение твердых растворов замещения в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  / В.Ф. Марков, С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, М.В. Кузнецов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.26. – №12. – С.29–36.
132. Катыхева, А.С. Гидрохимическое осаждение пленок твердых растворов  $\text{PbS}_y\text{Se}_{1-y}$ : состав, структура, морфология / А.С. Катыхева, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.В. Чукин // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2012. – Т.55. – № 4. – С. 87–91.
133. Иванов, П.Н. Физико-химические закономерности гидрохимического осаждения пленок сульфидов металлов: фрактально – кластерный механизм роста, роль анионов, размерный эффект : дис. ... канд. хим. наук.: 02.00.04 / Иванов Петр Николаевич. – Екатеринбург., 2006. – 171 с.
134. Кожевникова, Н.С. Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов / Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Урицкая // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – Вып.3. – С. 225-250.
135. Adamczyk, Z. Deposition of colloid particles at heterogeneous and patterned surfaces / Z. Adamczyk, M. Nattich, J. Barbasz // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 147–148. – P. 2–17.
136. Batys, P. Structure analysis of layer-by-layer multilayer films of colloidal particles / P. Batys, M. Nosek, P. Weroński // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 332. – P. 318–327.
137. Anwar, S. Effect of bath temperature on PbSe thin films prepared by chemical synthesis / S. Anwar, S. Anwar, B.K. Mishra // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 40. – P. 910–916.
138. Osherov, A. Epitaxy and orientation control in chemical solution deposited PbS and PbSe monocrystalline films / A. Osherov, M. Shandalov, V. Ezersky, Y. Golan // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – Vol. 304. – P. 169–178.

139. Sadekar, H.K. Optical, structural and surface morphology properties of PbSe Thin film deposited by chemical bath deposition / H.K. Sadekar // International Journal of Chemical and Physical Sciences. – 2014. – Vol. 3. – P. 109–113.
140. Hone, F.G. The effect of deposition time on the structural, morphological and optical band gap of lead selenide thin films synthesized by chemical bath deposition method / F.G. Hone, F.K. Ampong, T. Abza, I. Nkrumah, M. Paal, R.K. Nkum, F. Boakye // Materials Letters. – 2015. – Vol. 155. – P. 58–61.
141. Li, J. Preparation and characterization of CdSe and PbSe nanoparticles via aqueous solution for nanoparticle-based solar cells / J. Li, J. Xu, L. Zhao, Q. Xu, G. Fang // Materials Research Bulletin. – 2013. – Vol. 48. – P. 1560–1568.
142. Oluyamo, S.S. Characterisation of nanostructured lead selenide (PbSe) thin films for solar device applications / S.S. Oluyamo, A.S. Ojo, M.S. Nyagba // Journal of Applied Physic. – 2015. – Vol. 7. – Ne 1. – P. 10–15.
143. 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.
144. Markov, V.F. Hydrochemical synthesis, structure, semiconductor properties of films of substitutional  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  solid solutions / V.F. Markov, N.A. Tretyakova, L.N. Maskaeva, V.M. Bakanov, H.N. Mukhamedzyanov // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 5227–5231.
145. Миронов, М.П. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 4. Исследование структуры, морфологии, элементного и фазового состава химически осажденных пленок PbSe, SnSe и сэндвич-структур на их основе / М.П. Миронов, А.Ю. Кирсанов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Бутлеровские сообщения. – 2010. – Т. 19. – № 3. – С. 45–53.
146. Zarubina, N.V. Composition, structure, morphology of thin films produced by hydrochemical deposition in PbSe–CdSe system / N.V. Zarubina, I.V. Zarubin, L.N. Maskaeva, V.F. Markov // Europ. Rev. of Chem. Res. – 2015. – V. 3. – № 1. – С. 56–68.

147. Катышева, А.С. К механизму формирования пленок  $\text{PbSe}_y\text{S}_{1-y}$  химическим осаждением из водных растворов / А.С. Катышева, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // ЖНХ. – 2013. – Т. 58. – № 7. – С. 940–945.
148. Ягодин, С.И. Кинетико-термодинамический анализ условий химического ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{PbSe}$ - $\text{CdSe}$  / С.И. Ягодин, М.П. Миронов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 177 – 183.
149. Kassim, A. Synthesis of  $\text{PbSe}$  thin film by chemical bath deposition and its characterization using XRD, SEM and UV-VIS spectrophotometer / A. Kassim, H.S. Min, S. Monohorn, S. Nagalingam // MAKARA, SAINS. – 2010. – Vol. 14. – N. 2. – P. 117–120.
150. Smirnova, Z.I. Incubation of  $\text{PbSe}$  thin films in a tin(II) salt aqueous solution: modification and ion-exchange reactions / Z.I. Smirnova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, M.V. Kuznetsov // Journal of Materials Science & Technology. – 2015. – Vol. 31. – P. 790–797.
151. Lv, W. Hydrothermal synthesis and characterization of novel  $\text{PbSe}$  dendritic structures / W. Lv, X. Wang, Q. Qiu, F. Wang, Z. Luo, W. Weng // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – P. 358–361.
152. Jana, M.K. Fabrication of large-area  $\text{PbSe}$  films at the organic–aqueous interface and their near-infrared photoresponse / M.K. Jana, B. Murali, S.B. Krupanidhi, K. Biswas, C.N.R. Rao // J. Mater. Chem. C. – 2014. – N 2. – P. 6283–6289.
153. Кумок, В.Н. Произведения растворимости / В.Н. Кумок, О.М. Кулешова, Л.А. Карабин. – Новосиб.: Наука, 1983. – 267 с.
154. Priyadharsini, N. Structural and optical properties of neodymium doped lead chalcogenide ( $\text{PbSe}$ ) nanoparticles / N. Priyadharsini, S. Vairam, M. Thamilselvan // Optik. – 2016. – Vol. 127. – P. 5046–5049.
155. Hens, Z. Effect of quantum confinement on the dielectric function of  $\text{PbSe}$  / Z. Hens, D. Vanmaekelbergh // Physical review letters. – 2004. – Vol. 92. – N 2. – P. 026908-1–026908-4.

156. Díaz-Torres, E. Simple synthesis of PbSe nanocrystals and their self-assembly into 2D ‘flakes’ and 1D ‘ribbons’ structures / E. Díaz-Torres, M. Ortega-López, Y. Matsumoto, J. Santoyo-Salazar // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – Vol. 80. – P. 96–101.
157. Ren, Y.X. Evidences of sensitization mechanism for PbSe thin films photoconductor / Y.X. Ren, T.J. Dai, W.B. Luo, X.Z. Liu // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 149. – P. 190–194.
158. Qiu, J. Study of sensitization process on mid-infrared uncooled PbSe photoconductive detectors leads to high detectivity / J. Qiu, B. Weng, Z. Yuan, Z. Shi // *Journal of applied physics*. – 2013. – Vol. 113. – P. 103102-1–103102-5.
159. Pan, D. Low-temperature synthesis of oil-Soluble CdSe, CdS, and CdSe/CdS core-shell nanocrystals by using various water-soluble anion precursors / D. Pan, Q. Wang, S. Jiang, X. Ji, L. An // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – Vol. 111. – N 15. – P. 5661–5666.
160. Kukunuri, S. The effect of structural dimensionality on the electrocatalytic properties of the nickel selenide phase / S. Kukunuri, M.R. Krishnan, S. Sampath // *Phys.Chem.Chem.Phys*. – 2015. – Vol. 17. – P. 23448–23459.
161. Liu, Y.-H. Lamellar assembly of cadmium selenide nanoclusters into quantum belts / Y.-H. Liu, F. Wang, Y. Wang, P.C. Gibbons, W.E. Buhro // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 17005–17013.
162. Epifani, M. Capping ligand effects on the amorphous-to-crystalline transition of CdSe nanoparticles / M. Epifani, E. Pellicer, J. Arbiol, N. Sergent, T. Pagnier, J.R. Morante // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24. – P. 11182–11188.
163. Liu, Y.-H. Origin of high photoluminescence efficiencies in CdSe quantum belts / Y.-H. Liu, V.L. Wayman, P.C. Gibbons, R.A. Loomis, W.E. Buhro // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 352–357.
164. Wang, Y. Preparation of primary amine derivatives of the magic-size nanocluster (CdSe)<sub>13</sub> / Y. Wang, Y.-H. Liu, Y. Zhang, P.J. Kowalski, H.W. Rohrs, W.E. Buhro // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – N 6. – P. 2933–2938.

165. Agawane, G.L. Preparation and characterization of chemical bath deposited nanocrystalline ZnSe thin films using Na<sub>3</sub>-citrate and hydrazine hydrate: A comparative study / G.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 // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 106. – P. 186–189.
166. Iwahori, K. Fabrication of ZnSe nanoparticles in the apoferritin cavity by designing a slow chemical reaction system / K. Iwahori, K. Yoshizawa, M. Muraoka, I. Yamashita // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 6393–6400.
167. Kameyama, T. Widely controllable electronic energy structure of ZnSe–AgInSe<sub>2</sub> solid solution nanocrystals for quantum-dot-sensitized solar cells / T. Kameyama, Y. Douke, H. Shibakawa, M. Kawaraya, H. Segawa, S. Kuwabata, T. Torimoto // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 29517–29524.
168. Almeida, G. Colloidal monolayer  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanosheets with high photoresponsivity / G. Almeida, S. Dogan, G. Bertoni, C. Giannini, R. Gaspari, S. Perissinotto, R. Krahne, S. Ghosh, L. Manna // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – P. 3005–3011.
169. Туленин, С.С. Условия осаждения, состав и структура химически осажденных пленок In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / С.С. Туленин, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, М.В. Кузнецов // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. – № 4. – С. 510–518.
170. Anwar, S. Spray pyrolysis deposited tin selenide thin films for thermoelectric applications / S. Anwar, S. Gowthamaraju, B.K. Mishra, S.K. Singh, S. Anwar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 153. – P. 236–242.
171. Ning, J. Shape and size controlled synthesis and properties of colloidal IV–VI SnSe nanocrystals / J. Ning, G. Xiao, T. Jiang, L. Wang, Q. Dai, B. Zou, B. Liu, Y. Wei, G. Chen, G. Zou // *Cryst Eng Comm.* – 2011. – Vol. 13. – P. 4161–4166.
172. Badgujar, A.C. Sonochemical synthesis of CuIn<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>Se<sub>2</sub> nanoparticles for thin film photo absorber application / A.C. Badgujar, R.O. Dusane, S.R. Dhage // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2018. – Vol. 81. – P. 17–21.

173. Kondrashev, Yu.D. A new modification of selenourea / Yu.D. Kondrashev, N.A. Andreeva // *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. – 1963. – Vol. 4. – N 3. – P. 454–455.
174. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
175. Moudgil, R. Theoretical studies on electron delocalisation in selenourea / R. Moudgil, P.V. Abharatam, R. Kaur, D. Kaur // *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*. – 2002. – Vol. 114. – No. 3. – P. 223–230.
176. Hore, H. A note on the synthesis of selenourea / H. Hore // *Acta chem. scand.* – 1964. – Vol. 18. – N 7. – P. 1800.
177. Лундин, А.Б. Селеномочевина. Селенокарбамид. Методы получения химических реактивов и препаратов / А.Б. Лундин. – М.: Химия, 1967. – Вып. 17. – С. 122–125.
178. Maeda, H. One-pot synthesis of selenoureas and selenocarbamates via selenation of isocyanates with bis(dimethylaluminum) selenide / H. Maeda, M. Takashima, K. Sakata, T. Watanabe, M. Honda, M. Segi // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – Vol. 52. – P. 415–417.
179. Серков, И.В. Синтез селеномочевин и гетероциклов на их основе / И.В. Серков, Т.М. Серова, А.Н. Прошин, С.О. Бачурин // *Журнал органической химии*. – 2015. – Т. 51. – Вып. 4. – С. 471–490.
180. Merino-Montiel, P. Synthesis and antioxidant activity of O-alkyl selenocarbamates, selenoureas and selenohydantoins / P. Merino-Montiel, S. Maza, S. Martos, Ó. López, I. Maya, J.G. Fernández-Bolaño // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2013. – Vol. 48. – P. 582–592.
181. Koketsu, M. Thiourea and selenourea and their applications / M. Koketsu, H. Ishihara // *Current Organic Synthesis*. – 2006. – Vol. 3. – P. 439–455.
182. Prasad, A.K. Scavenging of superoxide radical anion and hydroxyl radical by urea, thiourea, selenourea and their derivatives without any catalyst: A theoretical study / A.K. Prasad, P.C. Mishra // *Chemical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 684. – P. 197–204.

183. Грекова, Н.Д. Взаимодействие селенокарбамида с неорганическими солями в водных растворах / Н.Д. Грекова, М.Д. Давранов, К. Сулайманкулов, под ред. Ш.Ж. Жоробекова. – Ф.: Илим, 1991. – 100 с.
184. Dvoryankin, V.F. Investigation of selenourea by electron diffraction and optical crystallography / V.F. Dvoryankin, E.D. Ruchkin // *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. – 1962. – Vol. 3. – N. 3. – P. 341–343.
185. Mishra, B. One-electron oxidation of selenourea in aqueous solution / B. Mishra, D.K. Maity, K.I. Priyadarsini, H. Mohan, J.P. Mittal // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – Vol. 108. – P. 1552–1559.
186. Hargittai, M. Advance in molecular structure research. Vol. 4 / M. Hargittai, I. Hargittai. – London: Jai press Inc., 1998. – 393 p.
187. Luo, Z. Embarras de richesses – It is not good to be too anomalous: Accurate structure of selenourea, a chiral crystal of planar molecules / Z. Luo, Z. Dauter // *PLOS ONE*. – 2017. – Vol. 12. – N 2. DOI: 10.1371/journal.pone.0171740.
188. Головнев, Н.Н. Протонирование и комплексообразование с  $Tl(I)$  селеномочевины в водном растворе / Н.Н. Головнев, А.А. Лешок, А.И. Петров // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2010. – Вып. 3. – № 1. – С. 79–86.
189. Соколова, Т.П. Использование селеномочевины для получения пленок селенидов цинка и свинца на твердых подложках и их осадков из растворов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Т.П. Соколова // Свердловск. – 1972. – 201 с.
190. Китаев, Г.А. Осаждение тонких пленок селенидов на твердых поверхностях / Г.А. Китаев, Т.Т. Соколова // *ЖНХ*. – 1970. – № 2. – С. 319.
191. Соколова, Т.П. Гидролиз селеномочевины в водных растворах / Т.П. Соколова // *Физико-химия процессов на межфазных границах*. Тр. вузов Российской Федерации. Сб. 128. Свердловск. – 1976. – С. 35–38.
192. Марков, В.Ф. Определение температурных зависимостей констант гидролитического разложения тио- и селеномочевины / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.Г. Дивинская, И.М. Морозова // *Вестник УГТУ-УПИ, серия химическая*. – 2003. – Вып. 23. – № 3. – С. 120–125.

193. Марков, В.Ф. Синтез пленок твердых растворов  $Cd_{1-x}Pb_xS$  осаждением из водных сред в динамических условиях / В.Ф. Марков, Г.А. Китаев, Л.Н. Маскаева // Журн. прикладной химии. – 2000. – №5. – С.709–711.
194. Лешок, А.А. Комплексообразование ионов некоторых р- и d- металлов с S-донорными лигандами и селеномочевинной : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / А.А. Лешок // Красноярск. – 2011. – 168 с.
195. Cheremisina, I.M. IR spectra of complexes of certain metals with thio- and selenourea in the region of the metal-ligand vibrations / I.M. Cheremisina, E.V. Khlystunova, V. L. Varand // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya. – 1972. – Vol. 12. – P. 2672–2675.
196. Федоров, В.Е. Термическая устойчивость комплексных соединений некоторых металлов с селеномочевинной / В.Е. Федоров, О.Г. Тырышкина, Э.В. Хлыстунова // Известия: Серия химическая. – 1973. – №. 1–4. – С. 262–264.
197. Varand, V.L. Complexes of Sn(II), Sn(IV), Pb(II) and Bi(III) with selenourea / V.L. Varand, V.M. Shul'man, E.V. Khlystunova // Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya. – 1971. – Vol. 7. – P. 1556–1557.
198. Рижан, А.П. Синтез и строение диметилглиоксиматов кобальта(III), содержащих селеномочевину и необычный диселеномочевинный лиганд / А.П. Рижан, А. Николеску, А. Соран, Э.Б. Коропчану, И.И. Булхак, О.А. Болога, К. Делеану, П.Н. Боурош // Координационная химия. – 2011. – Т. 37, № 10. – С. 759–767.
199. Feroci, G. Interactions between different selenium compounds and zinc, cadmium and mercury / G. Feroci, R. Badiello, A. Fini // Journal of Trace Elements in Medicine and Biology. – 2015. – Vol. 18. – P. 227–234.
200. Feroci, G. Interaction between selenium derivatives and heavy metal ions:  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  / G. Feroci, A. Fini, R. Badiello, A. Breccia // Microchemical journal. – 1997. – Vol. 57. – P. 379–388.
201. Jalilehvand, F. Cadmium (II) complex formation with selenourea and thiourea in solution: an XAS and  $^{113}Cd$  NMR Study / F. Jalilehvand, Z. Amini, K. Parmar // Inorg. Chem. – 2012. – Vol. 51. – P. 10619–10630.

202. Головнев, Н.Н. Устойчивость монокомплексов Bi(III), In(III), Pb(II) и Cd(II) с селеномочевинной и тиомочевинной / Н.Н. Головнев, А.А. Лешок, Г.В. Новикова, А.И. Петров // ЖНХ. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 133–135.
203. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия / под ред. С.А. Симановой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 838 с.
204. Priyadarsini, K.I. Radical cations of some water-soluble organoselenium compounds: Insights from pulse radiolysis studies / K.I. Priyadarsini, B. Mishra // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – Vol. 77. – P. 1294–1299.
205. Priyadarsini, K.I. Formation of dimer radical cations of selenourea on oxidation: pulse radiolysis studies / K.I. Priyadarsini, B. Mishra, D.K. Maity, H. Mohan // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. – 2005. – Vol. 180. – P.985–988.
206. Mishra, B. Reactions of biological oxidants with selenourea: formation of redox active nanoselenium / B. Mishra, P.A. Hassan, K.I. Priyadarsini, H. Mohan // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 12718–12723.
207. Mishra, B. Effect of pH on one-electron oxidation chemistry of organoselenium compounds in aqueous solutions / B. Mishra, K. I. Priyadarsini, H. Mohan // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110. – P. 1894–1900.
208. Wang, Y. The magic-size nanocluster (CdSe)<sub>34</sub> as a low-temperature nucleant for cadmium selenide nanocrystals; room-temperature growth of crystalline quantum platelets / Y. Wang, Y. Zhang, F. Wang, D.E. Giblin, J. Hoy, H.W. Rohrs, R.A. Loomis, W.E. Buhro // Chem. Mater. – 2014. – Vol. 26. – P. 2233–2243.
209. Crisp, R.W. Metal halide solid-state surface treatment for high efficiency PbS and PbSe QD solar cells / R.W. Crisp, D.M. Kroupa, A.R. Marshall, E.M. Miller, J.Zhang, M.C. B.J. M. Luther // SCIENTIFIC REPORTS. – 2015. – Vol. 5. DOI: 10.1038/srep09945.
210. Васёха, М.В. Спектрофотометрическое изучение кислых сульфитных растворов / М.В. Васёха // Вестник МГТУ. – 2012. – Т. 15. – № 3. – С.562–567.
211. Кальный, Д.Б. Сульфит натрия как перспективный реагент при электрохимическом окислении металлического серебра / Д.Б. Кальный, В.В.

- Коковкин, И.В. Миронов // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81. – Вып. 5. – С. 705–710.
212. Смирнова, З.И. Влияние иодсодержащей добавки на состав, структуру и морфологию химически осажденных пленок селенида свинца / З.И. Смирнова, В.М. Баканов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин // Физика твердого тела. – 2014, – Т 56, – Вып. 12. – С. 2468–2474.
213. Чеснокова, Н.П. Общая характеристика источников образования свободных радикалов и антиоксидантных систем / Н.П. Чеснокова, Е.В. Понукалина, М.Н. Бизенкова // Успехи современного естествознания. – 2006. – № 7. – С. 37–41.
214. Бринкевич, С.Д. Влияние аскорбиновой кислоты и ее производных на радиационно-химические превращения гидроксилсодержащих органических соединений / С.Д. Бринкевич, О.И. Шадыро // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – С. 297–302.
215. Соломонов, А.В. Кинетика окисления билирубина и аскорбиновой кислоты в растворе / А.В. Соломонов, Е.В. Румянцев, Б.А. Кочергин, Е.В. Антина // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 7. – С. 1162–1167.
216. Arrigoni, O. Ascorbic acid: much more than just an antioxidant / O. Arrigoni, M.C. De Tullio // Biochimica et Biophysica Acta. – 2002. – Vol. 1569. – P. 1–9.
217. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ/ А.П. Крешков. – М.: Издательство «Химия», 1971 г. – 456 с.
218. Юрк, В.М. Кинетика гидрохимического осаждения пленок PbSe в присутствии аскорбиновой кислоты / В.М. Юрк, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, О.А. Мокроусова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т.89. – Вып.6. – С.124–132.
219. Юрк, В.М. Влияние добавки аскорбиновой кислоты на механизм формирования наноструктурированных пленок PbSe гидрохимическим осаждением / В.М. Юрк, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Е.В. Мараева, В.А.

- Мошников, Л.Б. Матюшкин // Неорганические материалы. – 2018. – № 3. – С. 231–239.
220. Девис, М. Витамин С: Химия и биохимия / М. Девис, Дж. Остин, Д. Патридж. Пер. с англ. – М. : Мир, 1999. – 176 с.
221. Tur'yan, Y.I. Formal redox potentials of the dehydro-L-ascorbic acid/L-scorbic acid system / Y.I. Tur'yan, R. Kohen // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – Vol. 380. – P. 273–277.
222. Марков, В.Ф. Состав и структура химически осажденных тонких пленок  $\text{In}_2\text{S}_3$  / В.Ф. Марков, С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, М.В. Кузнецов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 7. – С. 42–48.
223. Федорова, Е.А. Состав и морфология химически осажденных пленок  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$  / Е.А. Федорова, С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, М.В. Кузнецов, А.Ю. Чуфаров, В.Ф. Марков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 4. – С. 489–495.
224. Мелентьев, А.Б. Влияние некоторых восстановительных и комплексообразующих реагентов на экстракционное поведение технеция в системе ТБФ- $\text{HNO}_3$  / А.Б. Мелентьев, А.Н. Машкин, О.В. Тугарина, Д.Н. Колупаев, Б.Я. Зильберман, И.Г. Тананаев // Радиохимия. – 2011. – № 3. – Т. 53. – С. 219–224.
225. Марченко, В.И. Восстановление  $\text{Pu}(\text{IV})$  и  $\text{Np}(\text{VI})$  гидроксиламином в растворах с низкой кислотностью и высоким содержанием урана / В.И. Марченко, К.Н. Двоглазов, О.А. Савилова, В.И. Волк // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 5. – С. 422–427.
226. Зеленин, К.Н. Гидразин / К.Н. Зеленин // Соровский образовательный журнал. – 1998. – №5. – С. 59–65.
227. Begum, A. Effect of deposition temperature on the structural and optical properties of chemically prepared nanocrystalline lead selenide thin films / A. Begum, A. Hussain, A. Rahman // Beilstein J. Nanotechnol. – 2012. – Vol. 3. – P. 438–443.

228. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка; [пер. А.И. Китайгородский]. – М. : Химия, 1970. – 588 с.
229. Коломийцов, Ю.В. Интерферометры. Основы инженерной теории, применение / Ю.В. Коломийцов. – Л.: Машиностроение, 1976. – 296 с.
230. Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников. Монография / Ю.И. Уханов. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
231. Алексеева Т.А. Влияние катионных составляющих реакционной смеси на кинетику, структуру и свойства тонких пленок сульфида свинца / Т.А. Алексеева, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Н.А. Третьякова, В.И. Воронин // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 6. – № 17. – С. 13–21.
232. Chiesi, A. Selenourea oxidation products: the structure of aa'-diselenobisformamidinium cation / A. Chiesi, G. Grossonim, M. Nardelli, M.E. Vidoni // Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications. – 1969. – Vol. 8. – P. 404–405.
233. Марков, В.Ф. Особенности зародышеобразования и механизм роста пленок сульфидов металлов при осаждении тиокарбамидом / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева // Изв. АН. Серия химическая. – 2014. – № 7. – С.1523–1532.
234. Юрк, В.М. Устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в зависимости от состава среды / В.М. Юрк, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.Г. Бамбуров // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – Вып. 3. – С. 128–137.
235. Спирын, М.Г. Образование кластеров при синтезе наночастиц золота в обратных мицеллах / М.Г. Спирын, С.Б. Бричкин, В.Ф. Разумов // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2011. – Т. 9. – № 1. – С. 227–233.
236. Хасанов, В.В. Исследование антиокислительных свойств соединений с использованием реакции окисления сульфита натрия / В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова, Е.В. Мальцева // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 77–85.
237. 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.
238. Марков, В.Ф. Кинетика гидрохимического осаждения селенида свинца из цитратно-аммиачной системы / В.Ф. Марков, Н.В. Замираева, И.В. Зарубин, В.М. Баканов, Л.Н. Маскаева // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 26. – № 12. – С. 37–44.
239. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 554 с.
240. Макурин, Ю.Н. Промежуточный комплекс в химических реакциях / Ю.Н. Макурин, Р.Н. Плетнев, Д.Г. Клещев, Н.А. Желонкин. – Екатеринбург : УрО РАН, 1990. – 198 с.
241. Федорова, Е.А. Моделирование равновесных процессов в системе “ $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ ” / Е.А. Федорова, Л.Н. Маскаева, Р.А. Юсупов, В.Ф. Марков // ЖФХ. – 2018. – Т.92. – № 5. – С.831–837.
242. Спиваковский, В.Б. Аналитическая химия олова / В.Б. Спиваковский. – М.: Наука, 1975. – 252 с.
243. Pettine, M. Hydrolysis of tin (II) in aqueous solutions / R.M. Cigala, F.Crea, C. De Stefano, G.Lando, D.Milea, S.Smmartano // *Cosmochimica Acta*. – 2012. – Vol. 87. – P.1–20.
244. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *J. Appl. Crystallogr.* – 1969. – Vol. 2. – P. 65–71.
245. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // *Physica B*. – 1993. – Vol. 192. – P. 55–59.
246. Williamson, G.K. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram / G.K. Williamson, W.H. Hall // *Acta. Metall.* – 1953. – Vol. 1. – P. 22–31.
247. Guinier, A. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies / A. Guiner, transl. from the French edition by P. Lorrain and D. Sainte-Marie Lorrain. – Freeman : San Francisco, 1963. – 378 pp.

248. Таус, J. Amorphous and liquid semiconductors / J. Таус. – New York: Plenum press, 1979. – 159 pp.
249. Harris, G.B.X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars / G.B.X. Harris // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1952. – Vol. 336. – N 43. – P. 113–123.
250. Arivazhagan, V. Impact of thickness on vacuum deposited PbSe thin films / V. Arivazhagan, M.M. Parvathi, S. Rajesh // Vacuum. – 2012. – Vol. 86. – P. 1092–1096.
251. Разина, А.Г. Синтез, структура и электрофизические свойства пленочных материалов на основе селенида свинца : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.10 / А.Г. Разина // Чебоксары. – 2018. – 107 с.
252. Шугуров, А.Р. Механизмы периодической деформации системы «пленка – подложка» под действием сжимающих напряжений / А.Р. Шугуров, А.В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12. – № 3. – С. 23–32.
253. Цысарь, К.М. Размерный эффект в зависимости упругих характеристик тонких медных пленок от толщины / К.М. Цысарь, В.С. Зеленский, В.А. Вдовин, В.Г. Андреев // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. – 2017. – № 12. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/dec17/7/text.pdf>.
254. Sun, X. Thermodynamic energy variation diagram to speculate preferred growth orientation of magnetron sputtered PbSe thin films on monocrystalline silicon substrates / X. Sun, K. Gao, X. Pang, Q. Sun, J. Li // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 452. – P. 1–10.
255. Xiao, Y. Origin of low thermal conductivity in SnSe / Y. Xiao, C. Chang, Y. Pei, D. Wu, K. Peng, X. Zhou, S. Gong, J. He, Y. Zhang, Z. Zeng, L.-D. Zhao // Phys. Rev. B. – 2016. – Vol. 94. – P. 125203–1125203-6.
256. Kumar, P. PbSe mid-IR photoconductive thin films (part-I): Structural analysis of the functional layer / P. Kumar, M. Pfeffer, C. Berthold, O. Eibl // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 724. – P. 316–326.

257. Панов, М.Ф. Оптическое отражение в инфракрасной области спектра окисленных пленок PbSe / М.Ф. Панов, В.В. Томаев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 4. – С. 543–552.
258. Гамарц, А.Е. Определение профиля диффузии кислорода в поликристаллических слоях селенида свинца методами ядерного микроанализа / А.Е. Гамарц, В.М. Лебедев, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38. – № 10. – С. 1195–1198.
259. Гамарц, А.Е. Фотолюминесценция в поликристаллических слоях  $Pb_{1-x}Cd_xSe$ , активированных в присутствии паров йода / А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – Вып. 6. – С. 683–685.
260. Голубченко, Н.В. Исследование микроструктуры и фазового состава поликристаллических слоев селенида свинца в процессе термического окисления / Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – № 3. – С. 464–478.
261. Yang, H. Intrinsic stoichiometry optimization of polycrystalline lead selenide film in the sensitization process by iodine concentration regulation / H. Yang, L. Chen, X. Li, J. Zheng // Materials Letters. – 2016. – Vol. 169. – P. 273–277.
262. Маскаева, Л.Н. Фотоэлектрические характеристики наноструктурированных гидрохимически осажденных пленок твердого раствора замещения  $Pb_{0.975}Sn_{0.025}Se$  / Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.М. Баканов, Х.Н. Мухамедзянов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 4. – С. 679–682.
263. Голубченко Н.В. Влияние примесей на кинетику и механизмы процессов окисления поликристаллических слоев селенида свинца при формировании фоточувствительных структур: дис. ... канд. техн. наук / Н.В. Голубченко // СПб. – 2004. – 193 с.
264. Писаревский, М.С. Влияние процессов фазообразования на фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок селенида свинца : автореферат дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.10 / М.С. Писаревский // СПб. – 2002. – 16 с.

265. Томаев, В.В. Получение окисленных пленок  $\text{PbSeO}_3$  из пленок  $\text{PbSe}$  / В.В. Томаев, Ю.В. Петров // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 2. – С. 276–281.
266. Kumar, P.  $\text{PbSe}$  mid-IR photoconductive thin films (part-II): Structural analysis of the functional layer / P. Kumar, M. Pfeffer, C. Berthold, O. Eibl // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 735. – P. 1654–1661.
267. Мараева, Е.В. К модели окисления поликристаллических слоев халькогенидов свинца в иодосодержащей среде / Е.В. Мараева, В.А. Мошников, А.А. Петров, Ю.М. Таиров // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – Вып. 6. – С. 791–793.
268. Томаев В.В. Диэлектрические свойства и фазовый переход в композитном материале  $\text{PbSe} + \text{PbSeO}_3$  / В.В. Томаев, В.П. Мирошкин, Л.Н. Гарькин, П.А. Тихонов // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – № 6. – С. 1117–1127.
269. Анисимова, Н.П. Увеличение эффективности вывода излучения тонкопленочных фотолюминесцентных композитных структур на основе  $\text{PbSe}$  / Н.П. Анисимова, Н.Э. Тропина, А.Н. Тропин // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – Вып. 12. – С. 1602–1606.
270. Мараева, Е.В. Модели формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в парах кислорода и йода / Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 10. – С. 1431–1434.
271. Юрк, В.М. Влияние йодсодержащей добавки на состав, морфологию и структуру тонких пленок селенида свинца / В.М. Юрк, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, З.М. Ибрагимова, В.С. Устюгова, Е.И. Степановских // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 44. – № 10. – С. 49–44.
272. Марков, В.Ф. Кинетика химического осаждения  $\text{PbS}$  в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства пленок / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, Г.А. Китаев // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 8. – С. 1236–1239.

273. Feng, W. Structural, morphological, electrical and optical properties of PbSe thin films sputtered at various pressures / W. Feng, J. Song, Y. Ren, L. Yi, J. Hu, R. Zhu, H. Dong // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2018. – Vol. 102. – P. 153–159.
274. Feng, W. Structural and optical evolution in  $\text{Pb}_{100-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  ( $x = 3, 6, 9$  and  $12$ ) thin films by chemical bath deposition / W. Feng, J. Song, Y. Ren, F. Chen, J. Hu, S. Yu, H. Zhao, Y. Tang, S. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 770. – P. 649–654.
275. Preetha, K.C. Behavior of chemically deposited PbS thin films subjected to two different routes of post deposition annealing / K.C. Preetha T.L. Remadevi // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – Vol. 16. – P. 605–611.
276. Bashkirov, S.A. Influence of annealing on microstructure and optical properties of hot wall deposited  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{S}$  thin films / S.A. Bashkirov, V.F. Gremenoka, V.A. Ivanov, K. Bente, P.P. Gladyshev, T.Yu. Zelenyak, A.M. Saad, M.S. Tivano // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 616. – P. 773–779.
277. Зломанов, В.П. Изучение взаимодействия селенида свинца с кислородом / В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, А.В. Новоселова // *Журн. неорганической химии*. – 1961. – Т. 6. – № 12. – С. 2753–2757.
278. Пашинкин, А.С. Диаграммы парциальных давлений систем Pb-Se-O и Sb-Se-O / А.С. Пашинкин, М.М. Спивак // *Неорганические материалы*. – 1988. – Т. 24. – № 8. – С. 1332.
279. Yang, H. Deep inherent sensitization of lead selenide material via an effective oxygen ion preparation method / H. Yang, X. Li, T. Mei, J. Zheng // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 194. – P. 142–144.
280. Мараева, Е.В. Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца : дис. ... кандидата физико-математических наук : 01.04.10 / Е.В. Мараева // СПб. – 2014. – 156 с.
281. Torquemada, M.C. Role of halogens in the mechanism of sensitization of uncooled PbSe infrared photodetectors / M.C. Torquemada, M.T. Rodrigo, G.

- Vergara, F.J. Sanchez, R. Almazran, M. Verdru, P. Rodriguez, V. Villamayor, L.J. Gromez, M.T. Montojo // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93. – P. 1778–1784.
282. Yang, H. The electrical properties of carrier transport between lead selenide polycrystallites manipulated by iodine concentration / H. Yang, X. Li, G. Wang, J. Zheng // *AIP ADVANCES*. – 2018. – Vol. 8. – P. 085316-1–085316-10.
283. Zhao, L. Understanding sensitization behavior of lead selenide photoconductive detectors by charge separation model / L. Zhao, J. Qiu, B. Weng, C. Chang, Z. Yuan, Z. Shi // *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. – 2014. – Vol. 115. – P. 084502-1–084502-5.
284. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 253 с.
285. Hmood, A. Structural and electrical properties of semimagnetic semiconductors  $Pb_{1-x}Yb_xSe$  thin films / A. Hmood, A. Kadhim, H.A. Hassan // *Superlattices and Microstructures*. – 2013. – Vol. 53. – P. 39–48.
286. El-Sayad, E.A. Electrical properties of crystalline  $Pb_xSn_{1-x}Te_{0.5}Se_{0.5}$  thin films / E.A. El-Sayad, B.S. Farag, A.T. Amin // *Vacuum*. – 2010. – Vol. 84. – P. 807–811.
287. Ali, H.M. Growth and opto-electro-structural properties of nanocrystalline PbSe thin films / H.M. Ali, S.A.Sale // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 556. – P. 552–559.
288. Угай, Я.А. Введение в химию полупроводников / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
289. Egerton, P.F. The effect of oxygen on epitaxial PbTe, PbSe and PbS films / P.F. Egerton, C. Juhasz // *Thin Solid Films*. – 1969. – Vol. 4. – N 4. – P. 239–253.
290. Казанцев, Д.В. Поверхностные состояния кристаллов селенида свинца / Д.В. Казанцев, Ю.Г. Селиванов, В.Т. Трофимов, Е.Г. Чижевский // *Письма в ЖЭТФ*. – 1995. – Т. 62. – Вып.5. – С. 422–426.
291. Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 416 с.

292. Фрейк, Д.М. Изотермический отжиг пленок селенида свинца / Д.М. Фрейк, Б.Ф. Костик, Л.И. Борик, Ф.Г. Алиев // Изв. РАН Неорганические материалы. – 1984. – Т.20. – №5. – С. 756
293. Golubchenko, N.V. Doping effect on the kinetics and mechanism of thermal oxidation of polycrystalline PbSe layers / N.V. Golubchenko, V.A. Moshnikov, D.B. Chesnokova // Inorganic Materials. – 2006. – Vol. 42. – N. 9. – P. 942–950.
294. Slayer, J.C. Barrier theory of the photoconductivity of lead sulfide / J.C. Slayer // PHYSICAL REVIEW. – 1956. – Vol. 103. – N 6. – P. 1631–1644.
295. Неустроев, Л.Н. Физические процессы в фоточувствительных поликристаллических пленках халькогенидов свинца / Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов // Микроэлектроника. – 1988. – Т. 17. – Вып. 5 – С. 399–416.
296. Петров, В.И. Исследование локальных неоднородностей фоточувствительности и люминесценции пленок халькогенидов свинца в растровом электронном микроскопе / В.И. Петров, В.А. Прохоров, А.Э. Юнович // ФТП. – Т. 18. – № 3 – С. 484–488.
297. Любченко, А.В. Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники / А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 254 с.
298. Коваленко, В.Ф. Методы контроля эпитаксиальных слоев полупроводников переменного состава / В.Ф. Коваленко. // Автометрия. – 1980. – № 6. – С. 54–64.
299. Гурин В.С., Артемьев М.В. Синтез и физико-химические свойства полупроводниковых нанокристаллов / В.С. Гурин, М.В. Артемьев // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – 1998. – С. 489–500.
300. Штанский, Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 1122–1129.

301. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 12. – С.2113–2142.
302. Андриевский, Р.А. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Соيفер, Д.В. Штанский // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – Вып. 10. – С. 1859–1864.
303. Fortunato, E. Influence of the strain on the electrical resistance of zinc oxide doped thin film deposited on polymer substrates / E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, D. Costa, H. Kguas, I. Ferreira, M.E.V. da Costa, M.H. Godinho, P.L. Almeida, J.P. Borges, R. Martins // Advanced engineering materials. – 2002. – Vol. 4. – N 8. – P.610 – 612.
304. Rahman, R. Effects of inter-tube distance and alignment on tunnelling resistance and strain sensitivity of nanotube/polymer composite films / R. Rahman, P. Servati // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23. – P. 055703-1– 055703-9.
305. Park, M. Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films / M. Park, H. Kim, J.P Youngblood // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – P. 055705-1–055705-7.
306. Левашова, Е.А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е.А. Левашова, Д.В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. Вып. 5. – С. 19–36.
307. Titus, H. Imaging Sensors that Capture your Attention / H. Titus // Sensors. – 2001. – Vol. 18. – N 2.
308. Матюхин, В.В. Модель шума фоточувствительной матрицы Dalsa CM42M / В.В. Матюхин, Д.Г. Паринов, Е.А. Татарина // Прикладная физика. – 2017. – № 6. – С.60–67.