

ВЛИЯНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЕЛЕНОМОЧЕВИНЫ И НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА СВИНЦА

© В. М. Юрк¹, Л. Н. Маскаева^{1,2*}, В. Ф. Марков^{1,2}, В. Г. Бамбуров³

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург

² Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

* E-mail: mln@ural.ru

Поступила в Редакцию 18 октября 2018 г.

После доработки 25 января 2019 г.

Принята к публикации 28 января 2019 г.

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика процесса окисления водных растворов селеномочевинны различного состава. Установлены значительные различия в устойчивости растворов селеномочевинны в зависимости от ее концентрации, а также от кислотности или щелочности среды. Показано влияние на устойчивость растворов селеномочевинны добавок различных антиоксидантов: сульфита натрия Na_2SO_3 , аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, гидроксилamina солянокислого $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, гидразин гидрата $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и хлорида олова $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выявлено, что использование смеси антиоксидантов Na_2SO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в равном соотношении существенно повышает их антиоксидантную активность и стабилизирует водный раствор селеномочевинны до 5 сут. Гидрохимическим осаждением в ацетатно-этилендиаминовой реакционной системе в присутствии исследуемых антиоксидантов получены пленки селенида свинца стехиометрического состава толщиной 230–670 нм. При использовании для стабилизации растворов селеномочевинны антиоксидантов в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Na_2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, SnCl_2 наблюдается тенденция к уменьшению периода кристаллической решетки пленок PbSe от 6.1531 ± 0.0003 до 6.1367 ± 0.0002 Å, возрастанию доли частиц нанодиапазона в составе слоев и увеличению ширины запрещенной зоны PbSe от 0.78 до 1.0 эВ.

Ключевые слова: гидрохимическое осаждение, селеномочевина, антиоксиданты, тонкие пленки, селенид свинца, морфология, структура, оптические свойства.

DOI: 10.1134/S0044461819030095

Полупроводниковые пленки селенидов металлов являются широко востребованными материалами для детектирования оптического излучения в широком диапазоне длин волн (0.4–14 мкм) [1–5], создания высокоэффективных устройств преобразования солнечной энергии [6], термоэлектрических преобразователей [7], химических сенсоров для определения pH водных растворов [8].

Одним из перспективных методов синтеза пленок селенидов металлов является гидрохимическое осаждение [9–13]. Однако, несмотря на технологическую простоту, экономичность, возможность гибкого управления составом и свойствами образующихся слоев, осаждаемых как на проводящие, так и на ди-

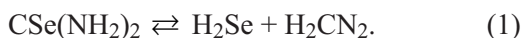
электрические подложки, метод не получил достаточно широкого распространения.

Как показал анализ работ, в качестве халькогенизатора для получения пленок селенидов металлов чаще всего используют селеномочевину [14, 15] и селеносульфат натрия [16, 17]. Известно также применение таких селеносодержащих соединений, как Na_2SeO_4 [18] и SeSO_3 [19]. Однако наиболее высокие пороговые характеристики осаждаемых пленок селенидов металлов достигаются при использовании в качестве халькогенизатора селеномочевинны. Так, исследуемые в работах [20, 21] ИК-чувствительные элементы на основе PbSe , синтезированного с использованием селеномочевинны, 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 CdSe в работе [22] и NiSe [23] с использованием различных халькогенизаторов также показали ее преимущества. Нанокристаллы CdSe, синтезированные с применением селеномочевины, обладали квантовым выходом на 7–35% большим, чем кристаллиты, прекурсорами при получении которых служили NaHSe и Na₂SeSO₃ [22]. В [23] на примере нанокристаллов 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 SeO₂, за счет более высокой поверхностной активности и электронно-транспортных свойств.

Селеномочевина, как и ее аналог тиомочевина, склонна к гидролитическому разложению по реакции



В свою очередь образующийся селеноводород диссоциирует с образованием селенид-ионов Se²⁻. Известно [24], что окислительно-восстановительный потенциал процесса окисления селеномочевины до элементарного селена заметно различается по величине в зависимости от pH среды. Так, в кислом и щелочном растворах его значения соответственно равны $\varphi^0_{\text{H}_2\text{Se}/\text{Se}} = -0.227 \text{ В}$ и $\varphi^0_{\text{Se}^{2-}/\text{Se}} = -0.92 \text{ В}$.

Более высокая величина редокс-потенциала окислительно-восстановительной пары H₂Se/Se свидетельствует о том, что у нее способность отдавать электроны и, значит, способность образовывать элементарный селен выражена слабее, чем у пары Se²⁻/Se.

Образующиеся в процессе окисления селеномочевины коллоидные частицы селена способны неконтролируемо входить в состав синтезируемых пленок селенидов металлов, что может негативно влиять на их свойства. Для ингибирования процесса окисления селеномочевины ряд исследователей проводят синтез селенидов металлов в бескислородной среде (в атмосфере инертных газов, азота или аргона) либо добавля-

ют в реакционную смесь восстановители, например, сульфит натрия Na₂SO₃ [11]. Однако в литературе отсутствуют сведения о длительности инкубационного периода окисления водных растворов селеномочевины в присутствии сульфита натрия, влиянии условий среды на этот процесс, а также использовании других восстановителей, таких как аскорбиновая кислота, гидроксилламин и др.

Целью настоящей работы являлись комплексные исследования устойчивости водных растворов селеномочевины в кислых и щелочных средах, поиск эффективных антиоксидантов для селеномочевины и оценка их влияния на морфологию, структуру и полупроводниковые свойства полученных гидрохимическим осаждением пленок селенида свинца.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись свежеприготовленные водные 0.001–0.100 М растворы селеномочевины (NH₂)₂CSe квалификации ос.ч. Их устойчивость к окислению с образованием коллоидной формы селена оценивали по изменению оптической плотности раствора в кварцевых кюветах с толщиной рабочего слоя 1 см на длине волны 600 нм при температуре 298 К с использованием спектрофотометра UNIKO-2804.

Влияние pH на устойчивость растворов селеномочевины в кислых средах оценивали в присутствии различных кислот: HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, а в щелочных — при добавке едкого натра NaOH, аммиака NH₃·H₂O, этилендиамина H₂NCH₂CH₂NH₂.

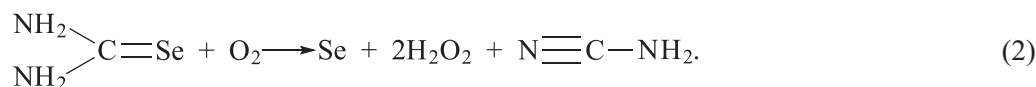
В качестве антиоксидантов процесса окисления водного раствора селеномочевины использовали водные растворы сульфита натрия Na₂SO₃ (х.ч.), аскорбиновой кислоты C₆H₈O₆ (ч.д.а.), гидроксилламина солянокислого NH₂OH·HCl (ч.д.а.), гидразин гидрата N₂H₄·H₂O (ч.д.а.), хлорида олова SnCl₂·2H₂O (ч.д.а.). Концентрации рабочих растворов антиоксидантов составляли от 0.0005 до 0.01 моль·л⁻¹, селеномочевины — 0.05 моль·л⁻¹. Растворы готовили непосредственно перед исследованием или синтезом пленок.

Осаждение пленок селенида свинца проводили гидрохимическим методом из этилендиамин-ацетатной реакционной среды, содержащей ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂ (х.ч.), ацетат аммония NH₄CH₃COO (х.ч.), этилендиамин C₂H₈N₂ (ч.д.а.), селеномочевину (NH₂)₂CSe и антиоксидант (Na₂SO₃, C₆H₈O₆, SnCl₂, смесь Na₂SO₃ + C₆H₈O₆). Навеску селеномочевины растворяли в водном растворе антиоксиданта, затем вводили в реакционную смесь.

Гидрохимическое осаждение пленок осуществляли при 353 К на предварительно обезжиренные ситалловые подложки, закрепленные в специально изготовленные фторопластовые приспособления, в стеклянных герметичных реакторах объемом 50 мл, помещенных в термостат U-4 с температурой 353 К. Точность измерения температуры составляла $\pm 0.1^\circ$.

Исследование структурно-морфологических характеристик и элементного состава осаждаемых пленок селенида свинца проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA3LMV при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 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 пленку PbSe, проводили с применением программы Measure и графического редактора Origin, в котором были оформлены результаты измерений.

Кристаллическую структуру пленок изучали методом рентгеновской дифракции на стандартном промышленном дифрактометре ДРОН-4 в излучении $\text{CuK}\alpha_{1,2}$. Дифракционные измерения проводили методом Брэгга–Брентано в интервале углов $2\theta = 15\text{--}100^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и экспозицией 5 с в каждой точке. Погрешность измерения составляла $\pm 0.002 \text{ \AA}$. Для уточнения структурных параметров осаждаемых пленок использовали программный пакет Fullprof.



Поскольку селен в данном случае образует в растворе коллоидную фазу, реакция (2) по 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 ее окисления. На рис. 1 приведены результаты оптических измерений при следующих концентрациях халькогенизатора ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): 0.001 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4).

Изучение оптических свойств свежесаждаемых на матированное стекло пленок селенида свинца проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu, оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Съемку спектра поглощения осуществляли относительно воздуха в диапазоне длин волн 1000–2500 нм с шагом 2 нм. По результатам математической обработки записанных спектров были установлены максимальные значения коэффициентов поглощения PbSe, равные $1.0\cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ при добавке SnCl_2 , $1.09\cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $1.35\cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для Na_2SO_3 и $1.4\cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ для смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, зафиксированные при $\lambda \approx 1000 \text{ нм}$.

Обсуждение результатов

Вода и водные растворы, как известно, являются активными участниками окислительно-восстановительных процессов. При этом для растворов, находящихся в контакте с атмосферой, в качестве потенциалоопределяющего компонента главную роль играет растворенный кислород. В растворах, где он постоянно расходуется, при их хорошем контакте с атмосферой содержание кислорода постоянно пополняется за счет диффузионных процессов. Процесс окисления селеномочевины кислородом воздуха, протекающий с участием двух электронов, в общем виде можно описать реакцией [24]

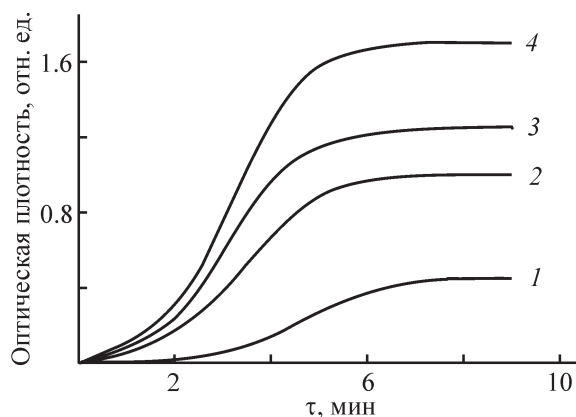
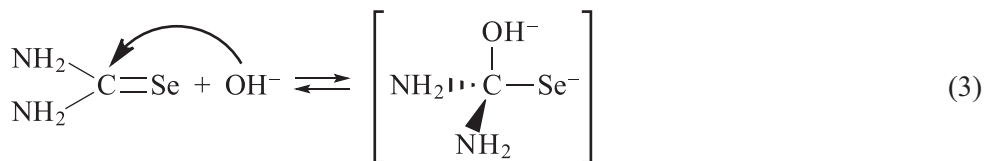


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости оптической плотности водного раствора селеномочевины от продолжительности ее окисления кислородом воздуха при исходной концентрации $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ ($\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$): 0.001 (1), 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4).

Явно выраженная S-образная форма кинетических кривых позволяет рассматривать реакцию окисления селеномочевины кислородом воздуха как нестационарный процесс, на начальной стадии которого происходит накопление селена. Кинетические характеристики начального периода определяются соотношением скоростей реакции окисления и роста количества коллоидного селена. Длительность индукционного периода не превышает 2 мин. Далее наблюдается резкое повышение оптической плотности среды, связанное с увеличением содержания коллоидного селена в растворе. Следует обратить внимание на тот факт, что кинетические кривые 3 и 4 окисления N_2H_4CSe расположены параллельно друг другу. Это свидетельствует о том, что скорость процесса существенно не изменяется при использовании водных растворов халькогенизатора в интервале концентраций $0.05\text{--}0.1$ моль·л⁻¹.

Несколько ниже скорость окисления селеномочевины при ее более низких концентрациях, в частности при 0.01 моль·л⁻¹ (кривая 2). Наблюдаемое отклонение кривой 2 от параллельности с кривыми 3, 4 начинается с 3-й минуты, т. е. с этого момента уменьшается скорость образования элементарного селена. Для раствора с минимальной концентрацией халькогенизатора 0.001 моль·л⁻¹ характерно самое медленное протекание процесса.

По мере образования коллоидного селена его частицы агрегируют в объеме раствора и при достижении определенного размера начинают седиментировать. Как видно из реакции (2), процесс окисления водного раствора селеномочевины сопровождается образованием пероксида водорода H_2O_2 , также являющегося сильным окислителем и способствующего интенсификации этого процесса.



После этого происходит разрыв связи C=Se и отщепление замещаемой группы, в нашем случае селенид-иона Se^{2-} .

В кислой среде при добавлении органической (CH_3COOH) и минеральных кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) обнаружено их неоднозначное влияние на процесс окисления водного раствора селеномочевины. Так, ионы Cl^- в кислой среде интенсифицируют процесс разложения селеномочевины, как и добавка щелочи. Присутствие же ацетат-ионов CH_3COO^- несколько замедляет этот процесс, увеличивая индукци-

Поскольку составы реакционных смесей при гидрохимическом осаждении пленок могут различаться 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 растворах, создаваемых различными кислотами и щелочами.

Исследования показали, что водные растворы $CSe(NH_2)_2$ в области pH от 7.2 до 8.0 относительно стабильны в течение 11 мин. При переходе в щелочную область (при pH > 8.0) окисление водного раствора селеномочевины заметно ускоряется: сразу после введения щелочных агентов водный раствор халькогенизатора мгновенно краснеет. Величина pH при использовании щелочных реагентов изменялась от 9.0 для этилендиамина до 11.5 для гидроксида натрия. Через 13 мин в водном растворе селеномочевины независимо от природы щелочи образовывался устойчивый золь коллоидного селена, имеющий красно-оранжевый оттенок. Экспериментально установленное разложение селеномочевины в присутствии гидроксид-иона OH^- можно представить с позиций присоединения нуклеофила (Nu). Молекула селеномочевины имеет небольшой положительный заряд у ненасыщенного атома углерода, поэтому нуклеофилы атакуют молекулу именно по этому атому, в результате чего нарушается π -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 OH^- -группу и замещаемый атом халькогена:

онный период до 30 мин. 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 примерно до 2 ч.

Таким образом, способность образовывать элементарный селен при окислении водного раствора селеномочевины в кислой среде выражена слабее, что согласуется с величиной редокс-потенциала. Однако

необходимо учитывать роль анионной составляющей обсуждаемых кислот.

Поскольку гидрохимическое осаждение селенидов металлов селеномочевинной в основном проводят в щелочной области (рН ~9–11), полученные результаты по устойчивости водных растворов халькогенизатора доказывают необходимость использования восстановителей, способных ингибировать этот процесс в широком интервале рН. В качестве антиоксидантов в работе были исследованы широко используемые в гидрохимическом синтезе селенидов металлов такие восстановители, как сульфит натрия Na_2SO_3 ($\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = -0.93 \text{ В}$),* аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($\varphi_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = -0.4 \text{ В}$),* гидроксиланам солянокислый $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ($\varphi_{\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{N}_2} = -1.87 \text{ В}$),* гидразин гидрат $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi_{\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4} = 0.1 \text{ В}$)* и хлорид олова(II) ($\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = -0.349 \text{ В}$)*.

Результаты определения устойчивости водных растворов селеномочевинной, проведенного при температуре 298 К в присутствии исследуемых в работе восстановителей, представлены на рис. 2 в виде зависимостей длительности индукционного периода от концентрации антиоксиданта.

Гидроксиланам солянокислый (рис. 2, кривая 1) и гидразин гидрат (кривая 2) не стабилизируют растворы селеномочевинной: выделение элементарного селена наблюдается уже через 10 мин от начала приготовления раствора. Это, возможно, связано с образованием газообразных продуктов их окисления, что приводит к быстрому расходу реагентов и снижению продолжительности их действия. Как показал анализ, устойчивость селеномочевинной обеспечивает сульфит натрия в течение 1 сут начиная с концентрации $0.001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рН 7.8) (кривая 3), а в среде $0.0001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ аскорбиновой кислоты (рН 3.50) образование коллоидного селена начинается только через 160 мин (кривая 4).

Достаточно хорошо стабилизирует раствор селеномочевинной хлорид олова(II), содержание которого $0.001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ при рН 2.39 увеличивает индукционный период окисления до 110 мин (кривая 5). Добавка в раствор одного из этих антиоксидантов позволяет использовать растворы селеномочевинной в течение 2–5 сут.

Исследование ингибирующего действия сульфита натрия и аскорбиновой кислоты при начальной концентрации $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ селеномочевинной в щелочном водном растворе показало, что при введении

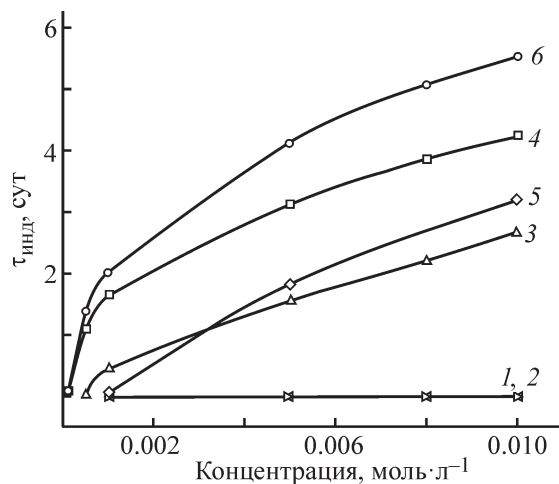


Рис. 2. Зависимость индукционного периода процесса окисления водного раствора селеномочевинной в присутствии различных антиоксидантов: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (1), $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), Na_2SO_3 (3), аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (4), SnCl_2 (5), смеси $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (6).

$0.001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ антиоксидантов растворы селеномочевинной окисляются полностью в течение 2 ч. В кислых растворах лучшее ингибирующее действие оказывает аскорбиновая кислота, которая повышает индукционный период окисления селеномочевинной до 1.5 ч в присутствии соляной HCl или азотной HNO_3 кислоты и до 5 ч в присутствии уксусной кислоты CH_3COOH . В щелочной среде хлорид олова(II) образует прочные гидроксокомплексы, которые через некоторое время начинают селенизироваться с образованием твердой фазы SnSe .

Увеличение содержания антиоксидантов в реакционной смеси выше $0.001 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ нежелательно, поскольку они могут оказывать неконтролируемое воздействие на процесс зарождения и роста пленки селенидов металлов. Особенно это касается сульфита натрия, который образует малорастворимые соединения с многими металлами в виде их сульфитов. К тому же, как показали экспериментальные наблюдения, щелочная среда раствора сульфита натрия, в условиях слабой закомплексованности ионов металлов в реакционной смеси способствует образованию золь гидроксидов металлов. Большое количество осадка гидроксида металла в объеме реакционной смеси приводит к снижению толщины осаждаемых слоев и их загрязнению примесями кислородсодержащих фаз.

В работе было установлено, что максимальное ингибирующее действие и отсутствие нежелательных примесей (сульфатов и сульфитов металлов) в осаждаемых пленках достигается при совместном

* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

присутствии в реакционной смеси сразу двух антиоксидантов — сульфита натрия и аскорбиновой кислоты. Как показали экспериментальные исследования, аскорбиновая кислота повышает восстановительные свойства Na_2SO_3 , способность которого снижать скорость окисления селеномочевины растет. При этом практически важно, что, варьируя содержание аскорбиновой кислоты в пределах от 10^{-5} до 10^{-3} моль·л⁻¹, появляется возможность контролировать скорость ее разложения.

Зависимость индукционного периода окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха при одновременном присутствии 0.001 моль·л⁻¹ Na_2SO_3 и варьируемого содержания аскорбиновой кислоты также приведена на рис. 2, кривая б. Индукционный период окисления халькогенизатора составляет в этом случае от 12 ч до 5 сут. Положение кривой б свидетельствует о проявлении синергетического эффекта при одновременном нахождении сульфита натрия и аскорбиновой кислоты в водном растворе селеномочевины по сравнению с присутствием только одного из них: сульфита натрия (кривая 3) и аскорбиновой кислоты (кривая 4).

Поскольку длительность гидрохимического осаждения пленок селенидов металлов, как правило, не превышает 120 мин, присутствие смеси антиоксидантов (сульфита натрия Na_2SO_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.

Влияние включения в реакционную смесь антиоксидантов различной природы на процесс формирования, морфологию, состав, структуру и полупроводниковые свойства осаждаемых слоев было исследовано на примере гидрохимического синтеза пленок селенида свинца. Для их получения была выбрана этилендиамин-ацетатная система, которая по предварительным результатам показала себя как наиболее перспективная с точки зрения получения высоких фотопроводящих характеристик PbSe.

Толщина пленок селенида свинца, полученных из реакционной смеси, содержащей в качестве антиоксиданта аскорбиновую кислоту, составляла 230–270 нм. Замена аскорбиновой кислоты на Na_2SO_3 или на их смесь позволяет получить более толстые пленки селенида свинца: 670 и 500 нм соответственно.

Рис. 3 иллюстрирует электронно-микроскопические изображения пленок PbSe, гидрохимически осажденных на поверхности ситалловой подложки, и значительное различие гранулометрического состава агломератов и частиц, формирующих слой PbSe в

присутствии аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (а, д), сульфита натрия Na_2SO_3 (б, е), их смеси $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (в, ж), а также хлорида олова SnCl_2 (з, з). Здесь же приведены гистограммы распределения частиц по размерам, полученные путем анализа микроизображений с помощью программы Measurer 1.00 и дальнейшей обработки данных в программе Origin 9.5.

Как видно из приведенных микроизображений пленок, природа антиоксиданта существенно влияет на архитектуру и размеры кристаллитов селенида свинца. Осаждение пленок в присутствии аскорбиновой кислоты, незначительно снижающей pH реакционной смеси (до 9.0) по сравнению с добавкой сульфита натрия (pH 9.2), все же существенно изменяет их микроструктуру. Пленки имеют неупорядоченную плотноупакованную структуру, представляя собой совокупность достаточно крупных кристаллитов с расположенными между ними пластинчатыми структурами и частицами пирамидальной формы (рис. 3, а).

Пленки PbSe, полученные из реакционной ванны с добавкой Na_2SO_3 , образованы кристаллитами, имеющими форму усеченных пирамидок (рис. 3, б). Можно предположить, что сульфит натрия по сравнению с аскорбиновой кислотой несколько повышает скорость гидролитического разложения селеномочевины, что приводит к увеличению поступления в раствор Se^{2-} -ионов, в результате чего формируется более однородная структура.

При совместном присутствии в реакторе Na_2SO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, как уже отмечалось, создаются наиболее благоприятные условия с точки зрения устойчивости водного раствора селеномочевины. При этом поступление селенид-ионов и кинетика формирования пленки еще более замедляются, изменяется и морфология частиц, формирующих слой: усеченные пирамидки превращаются в близкие по размеру образования, напоминающие вертикально расположенные параллелепипеды (рис. 3, в).

Гистограммы распределения формирующих пленку селенида свинца частиц по размерам при использовании аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и сульфита натрия Na_2SO_3 являются полимодальными. В случае применения в качестве антиоксиданта $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ на гистограмме наблюдается несколько четко выраженных максимумов (рис. 3, д): 100 нм (7%), 140 нм (10%), 170 нм (7%), 200 нм (5%), 220 и 240 нм (по 4%), 280 нм (2%). При использовании сульфита натрия функция распределения частиц в пленке селенида свинца также имеет несколько максимумов, но в более узком размерном диапазоне (рис. 3, е): 100 нм (10%), 120 нм (15%), 140 нм (15%), 160 нм (12%),

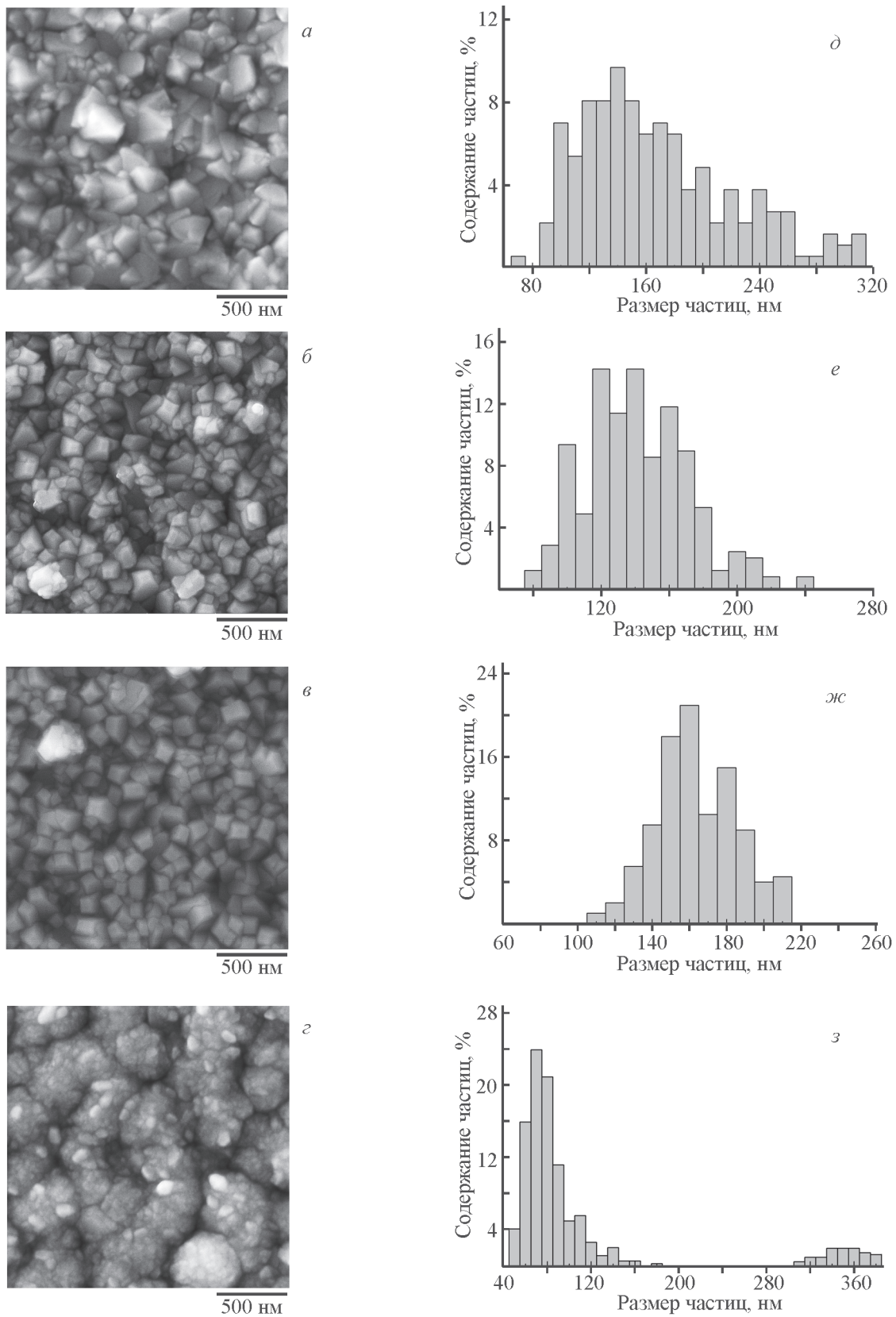


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения пленок PbSe, синтезированных из этилендиамин-ацетатной реакционной системы при 308 К в присутствии $0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ антиоксидантов, и гистограммы распределения частиц по размерам, формирующих пленки: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (*а*, *з*), Na_2SO_3 (*б*, *е*), $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (*в*, *ж*), SnCl_2 (*з*, *з*).

200 нм (2%). Заметный разброс в размерах кристаллитов является, вероятно, следствием множественного зародышеобразования фазы PbSe как в объеме раствора, так и на поверхности подложки, что особенно характерно при введении в реактор аскорбиновой кислоты и в меньшей степени в случае Na_2SO_3 .

Что касается гистограммы распределения для слоя PbSe, синтезированного из реакционной ванны, содержащей смесь антиоксидантов $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, то она в отличие от предыдущих является бимодальной (рис. 3, ж). Это свидетельствует о формировании пленки с более однородной микроструктурой. На гистограмме видны два максимума, соответствующие размерам кристаллитов 160 и 180 нм. Стоит также отметить, что частицы нанодиапазона в пленках составляют не более 1% для каждого из исследуемых образцов, причем их размеры увеличиваются от 70 и 80 нм соответственно для $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и Na_2SO_3 к 100 нм для смеси антиоксидантов.

Существенно отличается от предыдущих морфология пленки селенида свинца (толщина 290 нм), осажденной из реакционной смеси, содержащей в качестве антиоксиданта хлорид олова(II). Об этом свидетельствует «рыхлая» структура поверхностного слоя пленки (рис. 3, з), сформированной из неоднородных по геометрии глобул сфероидальной и эллипсоидной форм со средними размерами 300–400 нм. При этом, как хорошо видно, наблюдаемые образования состоят из более мелких частиц пластинчатой и шарообразной формы размером 60–90 нм. Формирование подобной микроструктуры связано с высокой комплексообразующей способностью олова(II) в щелочной среде, где оно образует полиядерные гидроксокомплексы, обладающие разветвленной пространственной структурой. При этом возникает возможность образования множественных центров зародышеобразования, которым энергетически выгодно располагаться на межфазной границе, в качестве которой выступает гидрофильная оксидсодержащая поверхность ситалловой подложки. Селеномочевина в свою очередь, обладая высокой склонностью к адсорбции, образует с полиядерными гидроксокомплексными структурами олова поверхностные промежуточные метастабильные комплексы, которые с укреплением валентных связей металл–селен разлагаются с образованием селенида металла. Подобный механизм образования селенидной фазы был обнаружен нами ранее при получении индивидуальных пленок SnSe. В связи с этим установленное распределение частиц по размерам для пленки селенида свинца при использовании в качестве антиоксиданта соли олова(II) демонстрирует более сложную внутреннюю

микроструктуру слоя. Образующие его структурные формы являются агломератами частиц, около 90% которых находятся в наноразмерном диапазоне от 50 до 100 нм (рис. 3, з).

Таким образом, наиболее однородная по размерам образующих ее частиц пленка селенида свинца осаждается из этилендиамин-ацетатной 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 степени бимодальное распределение частиц по размерам обеспечивает во всех случаях плотноупакованную структуру осаждаемых слоев.

Результаты энергодисперсионного элементного анализа пленок PbSe, синтезированных в присутствии различных антиоксидантов ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, SnCl_2), показали, что независимо от добавляемого в реакционную смесь восстановителя соотношение основных элементов Pb и Se фактически соответствует стехиометрическому составу. Отметим, что такие элементы, как олово Sn, углерод C, сера S, кислород O, которые входят в состав добавляемых антиоксидантов, практически отсутствуют в EDX-спектрах.

Анализ фазового состава исследуемых слоев селенида свинца, синтезированных из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси в присутствии различных антиоксидантов, проводили методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-4. Результаты обработки рентгенограмм, приведенные на рис. 4, показали отсутствие каких-либо примесных фаз.

На всех рентгенограммах наблюдается только одна фаза PbSe кубической структуры $B1(\text{NaCl})$ с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (PDF Card N 03-065-0133). Основным максимум интенсивности рентгеновских спектров пленок PbSe приходится на угол $2\theta \approx 29^\circ$, поэтому наблюдается ярко выраженный рост кристаллитов в направлении $[200]$ (рис. 3). Менее текстурированная пленка селенида свинца получена из реакционной смеси, содержащей в качестве антиоксиданта хлорид олова.

Рассчитанные с использованием программы WinPLOTR, входящей в программный пакет FullProf, периоды кристаллической решетки пленок PbSe, синтезированных в присутствии $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Na_2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и SnCl_2 , составили 6.1531 ± 0.0003 , 6.1472 ± 0.0002 , 6.1399 ± 0.0004 и 6.1367 ± 0.0002 Å соответственно. Наблюдаемое уменьшение размера зерен селенида свинца при использовании исследуемых антиоксидантов (рис. 3) коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки. Доля наночастиц (до 100 нм) в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$,

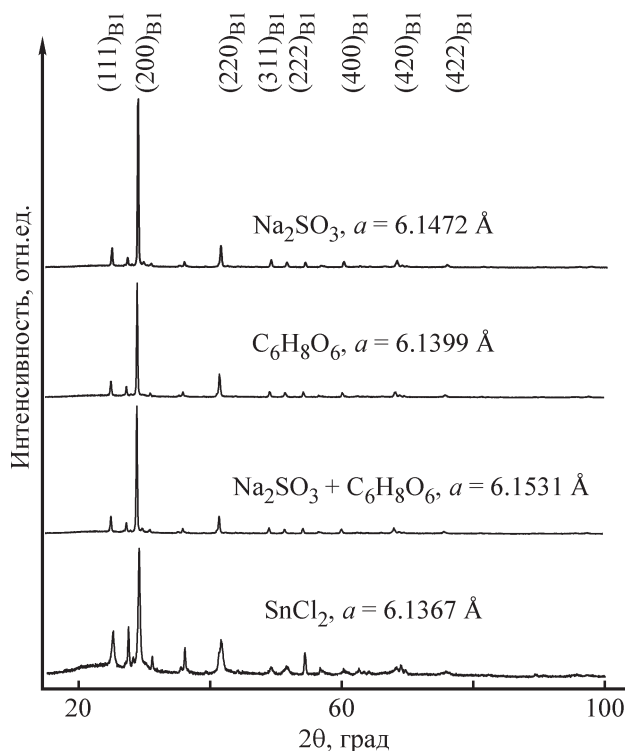


Рис. 4. Рентгенограммы пленок PbSe, осажденных в присутствии антиоксидантов окисления селеномочевины $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Na_2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и SnCl_2 .

Необозначенные рефлексы — отражения от ситалловой подложки.

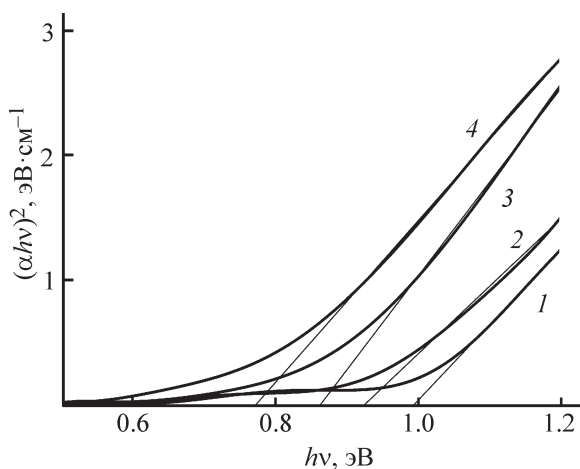


Рис. 5. Определение оптической ширины запрещенной зоны E_g свежесаженных на матированном стекле из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси пленок PbSe в присутствии антиоксидантов окисления селеномочевины: SnCl_2 (1), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (2), Na_2SO_3 (3), $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (4).

Na_2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и SnCl_2 составляет до 6, 17, 90% соответственно, а период кристаллической решетки уменьшается в этом ряду от 6.1531 ± 0.0003 до 6.1367 ± 0.0002 Å.

Можно предположить, что кристаллическая структура и размер зерен, из которых сформированы пленки PbSe, полученные в присутствии исследуемых антиоксидантов селеномочевины, могут оказать влияние на их полупроводниковые свойства и, в частности, на ширину запрещенной зоны.

Оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных пленок PbSe определяли по проекции касательной к графической зависимости, построенной в координатах $(\alpha hv)^n = f(hv)$, на ось абсцисс (рис. 5).

При уменьшении размеров частиц в слое наблюдается тенденция к увеличению ширины оптической запрещенной зоны соответственно от 0.78 при использовании $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 0.87 (Na_2SO_3), 0.93 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) до 1.0 эВ при добавке SnCl_2 , что в целом согласуется с литературными данными [25].

Выводы

1. В результате спектрофотометрических исследований установлено, что окисление водных растворов селеномочевины носит автокаталитический характер с образованием частиц коллоидного селена. При этом интенсивность этого процесса снижается с уменьшением концентрации $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ от 0.1 до 0.001 моль·л⁻¹.

2. Обнаружено неоднозначное влияние на процесс окисления водного раствора селеномочевины растворов кислот (CH_3COOH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Так, если соляная кислота интенсифицирует процесс разложения селеномочевины, то среда, создаваемая азотной либо серной кислотой, заметно снижает его. Повышение щелочности среды, наоборот, существенно усиливает разложение $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$.

3. Выявлены различия в устойчивости водных растворов селеномочевины при использовании различных антиоксидантов: сульфита натрия Na_2SO_3 , аскорбиновой кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, гидроксилamina солянокислого $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, гидразин гидрата $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и хлорида олова $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что использование смеси антиоксидантов Na_2SO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ в равном соотношении существенно повышает их антиоксидантную активность и стабилизирует водный раствор селеномочевины до 5 сут.

4. Показано влияние веществ с различной антиоксидантной активностью на гранулометрический и химический состав, кристаллическую структуру и

полупроводниковые свойства пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси. При их использовании в ряду $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Na_2SO_3 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, SnCl_2 наблюдается тенденция к уменьшению периода кристаллической решетки от 6.1531 ± 0.0003 до 6.1367 ± 0.0002 Å, возрастанию доли частиц нанодиапазона в составе слоя и увеличению ширины оптической запрещенной зоны PbSe от 0.78 до 1.0 эВ.

Благодарности

Авторы благодарят ст. н. с. Института физики металлов УрО РАН В. И. Воронина за помощь в структурных исследованиях, ст. н. с. Института химии твердого тела УрО РАН О. А. Липину за помощь в оптических исследованиях.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 в рамках государственного задания по теме «Поток» № АААА-А18-118020190112-8.

Список литературы

- [1] Тропин А. Н., Тротина Н. Э. // Компоненты и технологии. 2008. Т. 88. С. 152–153.
- [2] Дирочка А. И., Корнеева М. Д., Филачев А. М. // Прикл. физика. 2011. Т. 2. С. 37–36.
- [3] Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. // Наноинженерия. 2014. Т. 11. № 41. С. 19–27.
- [4] Миронов М. П., Дьяков В. Ф., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18. С. 29–31.
- [5] Theocharous E. // Infrared Phys. Technol. 2001. V. 50. P. 63–69.
- [6] Stolle C. J., Harvey T. B., Korgel B. A. // Current Opinion Chem. Eng. 2013. V. 2. P. 160–167.
- [7] Gayner Ch., Sharma R., Das M. K., Kar K. K. // J. Alloys Compd. 2017. V. 699. P. 679–689.
- [8] Макаров А. Г., Паздобреев Д. А., Сагуда М. О. // Вестн. ОГУ. 2014. Т. 6. № 167. С. 224–229.
- [9] Huang Ch.-H., Jan Y.-L., Chuang W.-J., Lu P.-T. // Crystals. 2018. V. 8. N 9. P. 343–358.
- [10] Wang S., Shen T., Bai H., Li B., Tian J. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 34. P. 8020–8026.
- [11] Markov V. F., Tretyakova N. A., Maskaeva L. N., Bakanov V. M., Mukhamedzyanov H. N. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 5227–5231.
- [12] Suh Y., Suh S.-H., Lee S.-Y., Kim G.-H. // Thin Solid Films. 2017. V. 628. P. 148–157.
- [13] Anwar Sh., Pattanaik M., Mishra B. K., Anwar S. // Mater. Sci. Semicond. Processing. 2015. V. 34. P. 45–51.
- [14] Мухамедзянов Х. Н., Миронов М. П., Ягодин С. И., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф. // Цв. металлы. 2009. Т. 12. С. 57–60.
- [15] Lv W., Wang X., Qiu Q., Wang F., Luo Zh., Weng W. // J. Alloys Compd. 2010. V. 493. P. 358–361.
- [16] Hone F. G., Ampong F. K., Abza T., Nkrumah I., Palal M., Nkum R. K., Boakye F. // Mater. Lett. 2015. V. 155. P. 58–61.
- [17] Anwar Sh., Mishra B. K., Anwar S. // Mater. Sci. Semicond. Processing. 2015. V. 40. P. 910–916.
- [18] Kassim A., Min H. S., Nagalingam S. // Makara Seri Sains. 2010. V. 14. N 2. P. 117–120.
- [19] Oluyato S. S., Ojo A. S., Nyagba M. S. // J. Appl. Phys. 2015. V. 7. N 1. P. 10–15.
- [20] Ren Y. X., Dai T. J., Luo W. B., Liu X. Z. // Vacuum. 2018. V. 149. P. 190–194.
- [21] Qiu J., Weng B., Yuan Z., Shi Z. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 103102-1–103102-5.
- [22] Pan D., Wang Q., Jiang S., Ji X., An L. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 15. P. 5561–5666.
- [23] Kukuluri S., Krishnan M. R., Sampath S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 23448–23459.
- [24] Mishra B., Hassan P. A., Priyadarsini K. I., Mohan H. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 12718–12723.
- [25] Nair P. K., Martínez A. K., García Angelmo A. R., Salgado E. B., Nair M. T. S. // Semicond. Sci. Technol. 2018. V. 33. N 3. P. 035004.