

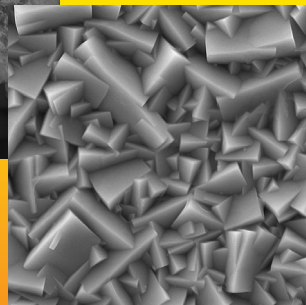
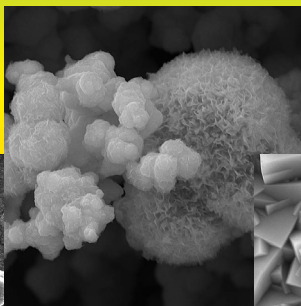
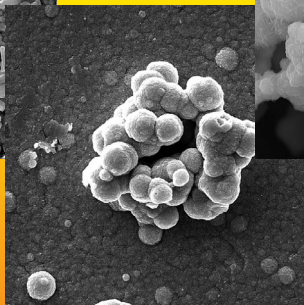
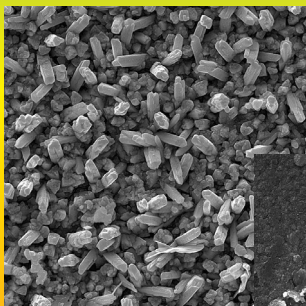


Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Химико-
технологический
институт

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЫЦИНА

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Практикум

Рекомендовано методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по программам бакалавриата и магистратуры
по направлению подготовки
18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 539.23:661.8...5(076.5)

ББК 34.663.030.022я73-5

Г46

А в т о р ы:

Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков, С. С. Туленин, Н. А. Форостяная

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра химии Уральского государственного аграрного университета
(заведующий кафедрой доктор технических наук, профессор Н. М. Барбин);

М. Г. Зуев, доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН

П о д о б щ е й р е д а к ц и е й

В. Ф. Маркова

Г46 Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогени-
дов металлов : практикум / [Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков,
С. С. Туленин, Н. А. Форостяная ; под общ. ред. В. Ф. Маркова] ;
М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. –
Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 284 с.

ISBN 978-5-7996-2141-4

В практикуме представлены оригинальные расчетные задания по определению условий образования твердой фазы, а также большой цикл лабораторных работ по гидрохимическому осаждению тонких пленок халькогенидов металлов, изучению их полупроводниковых и фотоэлектрических свойств с использованием современной приборной базы. Рассмотрены условия и режимы подготовки поверхности подложки к осаждению, влияние материала подложки на морфологию и фоточувствительные свойства получаемых пленок, методы определения их толщин, приемы сенсibilизации пленок к ИК-излучению.

Рекомендовано студентам высших учебных заведений, в первую очередь магистрам, проходящим обучение по программам материаловедческого профиля.

УДК 539.23:661.8...5(076.5)

ББК 34.663.030.022я73-5

На обложке:

слева направо: поверхность тонкой пленки SnSe с выраженным орторомбическим габитусом микрокристаллов, скопление глобулярных микрочастиц на поверхности сульфида кадмия после ионообменного синтеза, лепестковая наноструктура осадка сульфида индия (III), микрокристаллическая структура поверхности тонких пленок селенида свинца, допированных хлором

ISBN 978-5-7996-2141-4

© Уральский федеральный университет, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Метод гидрохимического осаждения пленок халькогенидов металлов в последние годы завоевывает все более прочные позиции в тонкопленочном полупроводниковом материаловедении, учитывая простоту его технологического оформления и эффективность функциональных свойств получаемых материалов. В то же время ощущается острый дефицит учебной литературы по теоретическим основам и технике выполнения гидрохимического синтеза пленок. Данный практикум в определенной степени способен восполнить этот пробел.

В практикуме изложены физико-химические основы и техника выполнения лабораторных экспериментов по гидрохимическому осаждению тонких пленок сульфидов и селенидов металлов, изучению их свойств; последовательно рассматриваются вопросы прогнозирования условий образования индивидуальных фаз и твердых растворов замещения халькогенидов металлов при коллоидно-химическом осаждении, режимы подготовки поверхности подложек к осаждению пленок, методики синтеза тонких пленок различных материалов, определения их толщины, способы сенсibilизации слоев к оптическому излучению, а также приемы оценки их полупроводниковых и фоточувствительных свойств. В конце каждого раздела практикума предложены вопросы для самопроверки.

Особенностью данного издания является ориентация на современную образовательную модель, предполагающую сокращение аудиторных форм работы и более четкую проработку вопросов самостоятельной подготовки студентов. При выборе объема и глубины изложения материала авторы руководствовались принципами доступности, преемственности и вариативности. В условиях современной тенденции к информатизации представляется целесообразным в учебном процессе иметь пособия, позволяющие студентам более оперативно усваивать большой объем материала. В практикуме

освещены преимущественно ключевые вопросы гидрохимического синтеза пленок, и в этом плане оно не имеет аналогов.

Практикум является обобщением многолетних научных и методических изысканий коллектива кафедры физической и коллоидной химии УрФУ, в том числе авторов издания, его материалы были апробированы в течение длительного периода. Фотографии для обложки предоставлены Е. А. Федоровой, Н. А. Форостяной, С. С. Тулениным, И. В. Зарубиным.

Практикум предназначен для студентов, осваивающих дисциплины бакалавриата «Нanomатериалы и нанотехнологии», «Технология тонких пленок и покрытий», «Основы твердотельной электроники», «Основы технологии материалов электронной техники», а также магистерские программы «Гидрохимический синтез тонких пленок», «Физико-химические технологии нанесения пленок и покрытий», «Твердотельные тонкопленочные оптические и химические сенсоры». Материалы практикума могут быть использованы аспирантами и преподавателями вузов в исследовательской работе.

Авторский коллектив выражает признательность рецензентам и сотрудникам кафедры за помощь в подготовке данного издания.

Глава 1

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Получив известность более ста лет назад благодаря исследованиям Дж. Э. Рейнольдса, метод химического осаждения пленок сульфидов металлов в 40-е гг. прошлого века был изучен Ф. Кисински, Х. Пиком и впоследствии нашел важное практическое применение для изготовления высокочувствительных ИК-детекторов.

Развитие метода химического осаждения пленок халькогенидов металлов связано в основном с физико-химической школой Уральского федерального университета (Россия), группой исследователей под руководством К. Л. Чопра в Индийском технологическом институте (Индия), а также Д. Е. Боде из научно-исследовательского центра в Санта-Барбаре (США). Заметный вклад в разработку метода был внесен также за прошедшее время рядом других ученых, рассмотревших его основные аспекты применительно к синтезу и практическому использованию индивидуальных сульфидов металлов и твердых растворов на их основе.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов с использованием тио-, селеноамидов и их производных известно давно. Этот метод позволяет получать тонкие пленки халькогенидов металлов и твердых растворов замещения на их основе, открывая большие возможности для синтеза новых соединений. Особое значение для нужд оптоэлектроники имеют используемые на практике технологии химического осаждения фоточувствительных пленок сульфидов и селенидов свинца, кадмия, цинка и других металлов, а также твердых растворов. Метод отличается высокой конкурентоспособностью при достижении требуемых электрофизических

свойств получаемых пленок в сравнении с известными способами синтеза. Актуальной является возможность прогнозирования состава и структуры пленок при гидрохимическом получении из различных реакционных смесей. Определение условий осаждения халькогенидов металлов и образующихся при этом примесных фаз (выбор значений pH, начальной концентрации соли металла, халькогенизатора, вида и концентрации лиганда) необходимо для уменьшения объема экспериментальных исследований.

Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении указывает лишь на принципиальную возможность протекания конкретной химической реакции в заданных условиях и позволяет прогнозировать потенциальную область, в которой возможно получение MeS (MeSe). При термодинамическом подходе к любому процессу рассматривают начальное и конечное состояния системы, а развитие реакции во времени (ее скорость и механизм) не исследуют.

То есть термодинамическая оценка указывает лишь на принципиальную возможность образования халькогенида металла в заданных условиях. Для более полного понимания этого физико-химического процесса необходим комплексный подход, учитывающий положения как химической термодинамики, так и химической кинетики, т. е. закономерности протекания осаждения во времени в зависимости от механизма химической реакции и от термодинамических факторов – температуры и концентрации реагентов.

Практикум включает серию лабораторных работ, в которых рассматриваются основные положения гидрохимического осаждения халькогенидов металлов, расчет граничных и равновесных условий образования халькогенида, гидроксида и цианида металла, и лабораторные работы, посвященные изучению кинетики химического осаждения халькогенидов металлов в условиях самопроизвольного зарождения и контролирования площади поверхности твердой фазы на примере наиболее перспективных и востребованных полупроводниковых соединений A^2B^6 и A^4B^6 , типичными представителями которых являются CdS и PbS.

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Целью настоящей работы является ознакомление с расчетным методом, предназначенным для определения условий образования твердой фазы халькогенидов, а также гидроксидов и цианамидов металлов из растворов тио-, селеноамидов, и применение его на практике для оценки поведения различных реакционных систем.

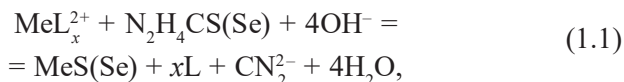
1. Общие сведения о гидрохимическом осаждении

В основе существующих представлений о механизме взаимодействия тио-, селеномочевины с солями металлов лежит либо реакция $Me^{z+} + S^{2-} (Se^{2-})$ -ионами, образующимися в растворе при щелочном гидролизе халькогенизаторов, либо процесс образования в системе тио- и селеномочевинных комплексов металла с их последующим разложением. Примем во внимание, что при термодинамически равновесном процессе значения функций состояния системы не зависят от пути его протекания, а определяются лишь исходным и конечным состоянием системы. Поэтому осаждение халькогенидов металлов удобнее представить в рамках первого из указанных выше механизмов в виде двух последовательных реакций – диссоциации тио-, селеномочевины на сероводород (селеноводород) и цианамид и взаимодействия сульфид (селенид)-ионов с незакомплексованными ионами металлов. Такой механизм процесса ранее лег в основу расчета условий осаждения сульфидов металлов с помощью тиоамидов, предложенного Г. А. Китаевым с сотрудниками в конце 60-х гг. прошлого века. Разработанный подход был обоснован экспериментально и успешно апробирован при синтезе ряда соединений. Он позволяет до начала эксперимента прогнозировать область образования халькогенида или цианамид металла в зависимости от начальных условий процесса, используя

при этом термодинамические константы устойчивости и ионизации взаимодействующих соединений. Основные его принципы изложены в настоящей работе.

2. Расчет граничных условий образования халькогенида, гидроксида и цианамиды металла

Осаждение сульфидов и селенидов металлов из растворов тио- и селеномочевин на примере двухвалентного металла можно представить в виде следующей химической реакции:



где MeL_x^{2+} – комплексный ион металла.

Под граничными условиями образования халькогенида металла будем понимать такое содержание активных компонентов в растворе, которое соответствует началу процесса превращения соли металла в сульфид или селенид.

В первом приближении для халькогенида вида Me_mX_n этому соответствует равенство

$$\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n} = \text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}, \quad (1.2)$$

где $\text{X} - \text{S} (\text{Se})$; $\text{ПИ}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – ионное произведение, т. е. произведение активностей незакомплексанной формы металла и халькогенид-иона; $\text{ПР}_{\text{Me}_m\text{X}_n}$ – произведение растворимости твердой фазы халькогенида металла, являющееся при данной температуре постоянной величиной. Но поскольку для разбавленных и малорастворимых соединений можно принять коэффициенты активностей ионов Me^{2+} и S^{2-} (Se^{2-}) равными единице, то уравнение (1.2) можно записать через концентрации:

$$[\text{Me}^{2+}]_n^m [\text{X}^{2-}]_n^n = [\text{Me}^{2+}]_p^m [\text{X}^{2-}]_p^n, \quad (1.3)$$

где $[\text{Me}^{2+}]_n^m$, $[\text{X}^{2-}]_n^n$, $[\text{Me}^{2+}]_p^m$, $[\text{X}^{2-}]_p^n$ – начальные и равновесные концентрации ионов металлов и халькогена соответственно; m, n – стехиометрическое число атомов металла и халькогена в соединении.

Концентрацию незакомплексованных ионов металла легко считать по известным методикам, используя константы нестойкости (константы образования) комплексных ионов:

$$[\text{Me}^{z+}] = \alpha_{\text{Me}^{z+}} C_{\text{Me}}, \quad (1.4)$$

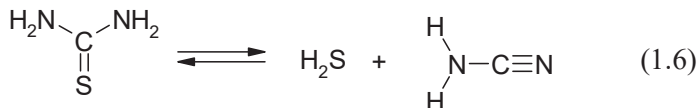
где $\alpha_{\text{Me}^{z+}}$ – долевая концентрация незакомплексованных ионов металла; C_{Me} – суммарная концентрация металла.

Определение $\alpha_{\text{Me}^{z+}}$ осуществляется на основе расчета ионных равновесий в конкретной системе, содержащей те или иные лиганды, и характеризует долю активных незакомплексованных ионов металла, способных вступать в химическую реакцию с X^{2-} -ионами:

$$\alpha_{\text{Me}^{z+}} = \frac{1}{1 + \frac{[L]}{k_1} + \frac{[L]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L]^n}{k_{1,2\dots n}}}, \quad (1.5)$$

где L – концентрация свободного лиганда; $k_1, k_{1,2}, \dots, k_{1,2\dots n}$ – константы нестойкости различных комплексных форм металла. Использование различных по силе лигандов и изменение их концентрации позволяет регулировать количество незакомплексованных ионов металла в растворе.

Сульфид(селенид)-ионы образуются в процессе разложения тио-, селеномочевины, продуктами превращения которых на первом этапе являются серо-, селеноводород и цианамид:



Обратимый характер этой реакции применительно к разложению тиомочевины был установлен И. Т. Романовым и Г. А. Китаевым. Константа равновесия процесса равна

$$K_C = \frac{[\text{H}_2\text{X}]_p [\text{H}_2\text{CN}_2]_p}{[\text{XГ}]_p}, \quad (1.7)$$

где $[\text{H}_2\text{X}]_p$, $[\text{H}_2\text{CN}_2]_p$, $[\text{XГ}]_p$ – равновесные концентрации серо-, селеноводородной кислоты, цианамида и тио-, селеномочевины соответственно.

Оба продукта реакции, являясь двухосновными кислотами, в водном растворе способны к диссоциации. С учетом этого константу равновесия процесса разложения халькогенизатора можно представить в виде

$$K_C = \frac{[X^{2-}]_p [CN_2^{2-}]_p [H_3O^+]_p^4}{[XG]_p k_{H_2X} k_{H_2CN_2}}, \quad (1.8)$$

где k_{H_2X} , $k_{H_2CN_2}$ – константы ионизации серо-, селеноводородной кислоты и цианамида.

Учитывая, что при разложении тио-, селеномочевины на серо-, селеноводород и цианамид продукты образуются в эквимольных количествах, выполняется равенство

$$C_X = C_{II} = C_O, \quad (1.9)$$

где C_X , C_{II} – суммарные аналитические концентрации этих веществ в водном растворе тио-, селеномочевины. Эти концентрации очевидно равны:

$$C_X = [H_2X] + [HX^-] + [X^{2-}], \quad (1.10)$$

$$C_{II} = [H_2CN_2] + [HCN_2^-] + [CN_2^{2-}]. \quad (1.11)$$

Определение долей полностью диссоциированных форм серо-, селеноводорода ($\alpha_{X^{2-}}$) и цианамида ($\alpha_{CN_2^{2-}}$) возможно как

$$\alpha_{X^{2-}} = \frac{[X^{2-}]}{C_X} = \frac{k_{H_2X}}{\beta_X}, \quad (1.12)$$

$$\alpha_{CN_2^{2-}} = \frac{[CN_2^{2-}]}{C_{II}} = \frac{k_{H_2CN_2}}{\beta_{II}}, \quad (1.13)$$

где

$$C_X = [H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot k_{HS^-} + k_{H_2S}, \quad (1.14)$$

$$C_{II} = [H_3O^+]^2 + [H_3O^+] \cdot k_{HCN_2^-} + k_{H_2CN_2}, \quad (1.15)$$

что является результатом несложных преобразований (1.12) и (1.13). Здесь k_{HS^-} , $k_{HCN_2^-}$ – константы ионизации серо-, селеноводородной

кислоты и цианамида по первой ступени. Из (1.8), с учетом выше-изложенных преобразований, можно определить аналитические концентрации халькогенид-ионов (S^{2-} , Se^{2-}) и CN_2^{2-} для начального состояния системы:

$$[X^{2-}] = \frac{k_{H_2X}}{[H_3O^+]_H^2} \sqrt{K_C [XГ]_H \frac{\beta_{II}}{\beta_X}}, \quad (1.16)$$

$$[CN_2^{2-}] = \frac{k_{H_2CN_2}}{[H_3O^+]_H^2} \sqrt{K_C [XГ]_H \frac{\beta_X}{\beta_{II}}}. \quad (1.17)$$

Из выражения (1.16) видно, что концентрация S^{2-} (Se^{2-})-ионов в растворе пропорциональна концентрации халькогенизатора в степени 0,5 и существенно зависит от щелочности среды.

Так как граничные условия образования сульфида (селенида) металла отражает равенство (1.2), то подстановка в него $[Me^{z+}]_H$ из (1.4) и $[X^{2-}]_H$ из (1.16) дает выражение, характеризующее начало процесса образования твердой фазы халькогенида металла:

$$\begin{aligned} \Pi P_{Me_m X_n} &= [Me^{z+}]_H^m [X^{2-}]_H^n = \\ &= (\alpha_{Me^{z+}} C_H)^m \cdot \left(\frac{k_{H_2X}}{[H_3O^+]_H^2} \sqrt{K_C [XГ]_H \frac{\beta_{II}}{\beta_X}} \right)^n. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Здесь C_H имеет значение минимальной концентрации ионов металла, которую необходимо ввести в реакционную смесь, чтобы начался процесс образования сульфида. Уравнение (1.18) удобно представить в логарифмической форме, решив относительно C_H :

$$\begin{aligned} pC_H &= \frac{1}{m} p\Pi P_{Me_m X_n} - p\alpha_{Me^{z+}} - \frac{n}{m} \cdot (pk_{H_2X} - \\ &- 2pH_H + \frac{1}{2} pK_C + \frac{1}{2} p[XГ]_H + \frac{1}{2} p\frac{\beta_{II}}{\beta_X}). \end{aligned} \quad (1.19)$$

Анализируя выражение (1.19), видно, что условия образования конкретного сульфида или селенида металла определяются вели-

чиной и соотношением четырех основных факторов процесса: рН среды, концентрацией халькогенизатора, начальной концентрацией соли металла и устойчивостью его комплексов с лигандами. Учитывая небольшой порядок величины и малый диапазон изменения в реальных системах концентрации халькогенизатора и соли металла (0,001–1,0 моль/л), наибольшее влияние на процесс оказывают щелочность среды и природа лиганда. Значительное повышение рН раствора, а также введение ряда сильных лигандов вообще могут исключить формирование твердой фазы сульфида (селенида) металла из-за образования прочных комплексных соединений.

Из-за низкой растворимости большинства цианамидов и гидроксидов металлов, а также высокого уровня пересыщения по ним в некоторых реакционных смесях и в связи с возможным влиянием на ход процесса возникает необходимость в прогнозировании условий образования указанных соединений.

Граничные условия образования цианамидов и гидроксида металла определяются соответственно равенствами

$$\text{ПП}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} = [\text{Me}^{z+}]_n [\text{CN}_2^{2-}]_n^m, \quad (1.20)$$

$$\text{ПП}_{\text{Me}(\text{OH})_n} = [\text{Me}^{z+}]_n [\text{OH}^-]_n^m. \quad (1.21)$$

Выразим концентрацию гидроксид-ионов через константу автопротолиза воды K_w . Уравнение (1.20) после преобразований с учетом (1.4) и (1.17), а уравнение (1.21) после подстановки в него (1.4) в логарифмическом виде запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{pC}_n = \frac{1}{m} \text{pPP}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{z+}} - \frac{n}{m} \cdot \left(\text{p}k_{\text{H}_2\text{CN}_2} - \right. \\ \left. - 2\text{pH}_n + \frac{1}{2}\text{p}K_C + \frac{1}{2}\text{p}[\text{XГ}]_n + \frac{1}{2}\text{p}\frac{\beta_x}{\beta_{\text{ц}}} \right), \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$\text{pC}_n = \text{pPP}_{\text{Me}(\text{OH})_n} - \alpha_{\text{Me}^{z+}} - n\text{p}K_w + n\text{pH}_n. \quad (1.23)$$

Уравнения (1.19), (1.22) и (1.23) достаточно полно описывают сложные гетерогенные процессы образования твердых фаз халько-

генида и цианамид металла с использованием тио-, селеномочевины, а также гидроксида металла. Определение pC_n по полученным уравнениям проводится с использованием термодинамических констант (K_{II} , K_C , k_{H_2S} , k_{H_2Se} , $k_{H_2CN_2}$, $PP_{Me_mX_n}$, $PP_{Me(OH)_n}$, $PP_{Me_m(CN_2)_n}$) либо величин, зависящих от них ($\alpha_{Me^{z+}}$, β_X , β_{CN}). Поскольку значения большинства приведенных констант являются справочными, то, задаваясь концентрациями тио-, селеномочевины, pH, видом и содержанием в растворе лигандов, несложно произвести расчет, представив его графически в координатах $pC_n = f(pH)$. Значения pK_C равновесия реакции разложения тио-, селеномочевины по экспериментальным данным в зависимости от вида системы составляют при 293 К 20,8–22,8 и около 30,0 соответственно. Важно, что выведенные уравнения (1.22) и (1.23) оценивают возможность формирования также побочных продуктов – гидроксидов и цианидов металлов, оказывающих значительное влияние как на механизм зарождения халькогенидной фазы, так и на ее структуру и электрофизические свойства.

На рис. 1.1 приведены результаты расчета граничных условий образования сульфида, гидроксида и цианамид свинца в соответствии с уравнениями (1.19), (1.22), (1.23) из реакционной смеси ($PbAc_2 - N_2H_4CS - NaOH$) при температуре 298 К. Расчет проводился с использованием следующих значений термодинамических констант: $PP_{PbS} = 1,6 \cdot 10^{-28}$, $PP_{Pb(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-16}$, $PP_{PbCN_2} = 1,58 \cdot 10^{-16}$, $K_C = 4,78 \cdot 10^{-23}$.

Данные расчетов можно сделать более точными, если учитывать ионную силу раствора μ . Пересчет всех констант в этой связи можно провести, например, по известной формуле

$$pK_\mu = pK_0 - \frac{\Delta z^2 \cdot 0,511 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{\mu}} - 0,2\mu, \quad (1.24)$$

где pK_μ , pK_0 – отрицательные логарифмы константы при ионной силе μ и нулевой ионной силе; Δz^2 – алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов.

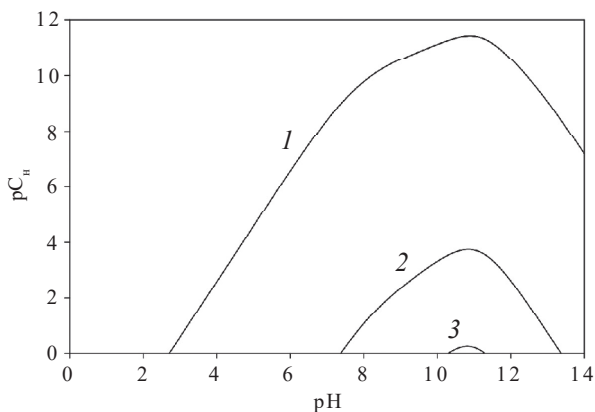


Рис. 1.1. Граничные условия образования сульфида (1), гидроксида (2) и цианамид (3) свинца из реакционной смеси $\text{PbAc}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$

3. Учет кристаллизационного фактора при образовании халькогенидов металлов

Установлено, что экспериментально найденные начальные концентрации солей металлов, обеспечивающие визуально определяемое образование твердой фазы соответствующих халькогенидов, отличаются от рассчитанных по уравнению (1.19) на 3–6 порядков, что для практических задач не может считаться удовлетворительным. Основная причина этих расхождений заключается в том, что зарождение и устойчивое формирование твердой фазы возможно лишь при образовании и последующем росте зародышей критического размера, для возникновения которых необходима определенная степень пересыщения по халькогениду металла. Иначе говоря, произведение ионное (ПИ) в момент появления твердой фазы халькогенида металла должно превышать его произведение растворимости (ПР). Превышение ПИ над ПР, обеспечивающее дальнейший рост твердой фазы в зависимости от условий проведения процесса, может достигать нескольких порядков.

Известно, что критическая степень пересыщения связана с величиной критического радиуса соотношением Томсона – Оствальда:

$$\ln \Delta_{\text{кр}} = \frac{2\sigma V_{\text{М}}}{RT r_{\text{кр}}}, \quad (1.25)$$

где $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения; σ – удельная поверхностная энергия на границе фаз; $V_{\text{М}}$ – молярный объем осаждаемой фазы; T – температура, К; $r_{\text{кр}}$ – радиус зародыша критического размера; R – газовая постоянная.

Очевидно, что учет степени пересыщения при определении условий образования твердой фазы халькогенидов металлов позволяет значительно повысить точность прогнозов. Логично в связи с этим заменить в уравнении (1.19) рПР на рПР $\cdot \Delta_{\text{кр}}$, где $\Delta_{\text{кр}}$ – величина критического пересыщения в системе по халькогениду металла. Критическое пересыщение может быть найдено из уравнения (1.25). После логарифмирования и упрощения получим

$$\text{р}\Delta_{\text{кр}} = \frac{0,86 \cdot \sigma V_{\text{М}}}{RT r_{\text{кр}}}. \quad (1.26)$$

В результате уравнение (1.19) будет иметь вид

$$\begin{aligned} \text{р}C_{\text{н}} = & \frac{1}{m} \text{рПР}_{\text{Me}_m(\text{CN}_2)_n} - \text{р}\alpha_{\text{Me}^{z+}} - \frac{n}{m} \cdot \left(\text{р}k_{\text{H}_2\text{CN}_2} - \right. \\ & \left. - 2\text{р}H_{\text{н}} + \frac{1}{2}\text{р}K_{\text{с}} + \frac{1}{2}\text{р}[\text{ХГ}]_{\text{н}} + \frac{1}{2}\text{р}\frac{\beta_{\text{х}}}{\beta_{\text{ц}}} \right) - \frac{0,86 \cdot \sigma V_{\text{М}}}{RT r_{\text{кр}}}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Проанализируем введенные с последним слагаемым величины с количественной точки зрения. Известно, что поверхность халькогенидов металлов характеризуется относительно большой величиной избыточной поверхностной энергии, находящейся в пределах 0,5–3,0 Дж \cdot м². Примем во внимание, что из-за адсорбционных процессов на межфазной границе жидкость – твердое эти величины в зависимости от кристаллографических граней роста снижаются на 25–50 %. Что касается величин $r_{\text{кр}}$, то здесь ситуация более сложная. Известно, что процесс зарождения твердой фазы

халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении может идти как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму. Это определяется возможностью или невозможностью реализации в системе так называемой гидроокисной схемы зародышеобразования, при которой частицы гидроксидов металлов в растворе выступают в качестве ядер конденсации твердой фазы халькогенидов металлов. Так реализуется гетерогенный механизм зародышеобразования. При отсутствии в растворе ядер конденсации, в качестве которых выступает фаза гидроксида металла, зародышеобразование происходит по гомогенному механизму, требующему более значительных пересыщений. Тем самым характер механизма зарождения новой фазы будет оказывать существенное влияние на граничные условия образования сульфидов и селенидов металлов.

Проведенные расчеты условий образования гидроксидов свинца, кадмия, цинка, олова, ртути, серебра, меди, а также экспериментальные данные показывают, что если образование сульфидов и селенидов серебра и меди в исследуемых системах из-за неустойчивого характера гидроксидов этих металлов практически всегда происходит по гомогенному механизму, то для большинства других металлов, образующих более прочные гидроксиды, реализуется процесс гетерогенного зародышеобразования. Можно также принять во внимание возможность гомогенного механизма данного процесса для указанных халькогенидов металлов в присутствии сильных лигандов. Такими примерами являются образование сульфида свинца в сильнощелочной среде, халькогенидов цинка и кадмия в присутствии трилона Б, когда образования фазы гидроксида металла из-за сильно закомплексованных металлов не происходит.

Для условий гетерогенного зародышеобразования PbS , CdS , $PbSe$, когда реализуется гидроокисная схема этого процесса, установленные значения $\Delta_{кр}$ находятся в диапазоне от $1,1 \cdot 10^4$ до $3,3 \cdot 10^3$, а найденные по ним величины критических радиусов составляют $(3,2-3,8) \cdot 10^{-9}$ м. При гидрохимическом осаждении сульфида серебра, зародышеобразование которого идет по гомогенному механизму, величина $\Delta_{кр}$, по экспериментальным данным, составляет более значительную величину – $(1,0-7,8) \cdot 10^9$, что соответствует вычисленным по формуле (1.25) значениям $r_{кр}$, равным $(0,9-2) \cdot 10^{-9}$ м.

На рис. 1.2 представлены граничные условия образования PbS в системе $\text{PbAc}_2 - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS} - \text{NaOH}$, рассчитанные с учетом подстановки в уравнение (1.27) значений экспериментально найденного критического радиуса и величины поверхностного натяжения для различных граней роста. Здесь же для сравнения приведены опытные данные по образованию осадка PbS в системе в течение 24 ч с момента приготовления реакционной смеси (кривая 4).

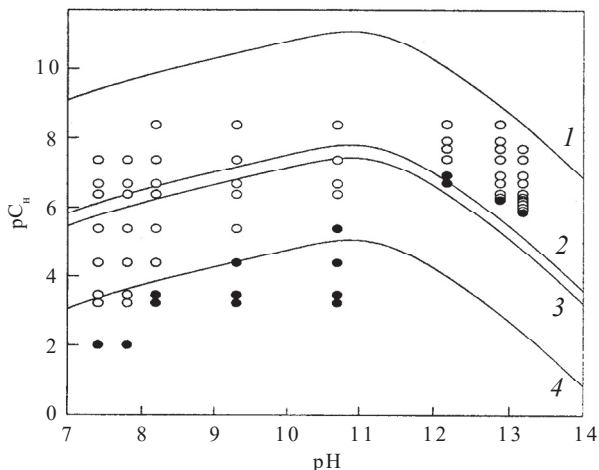
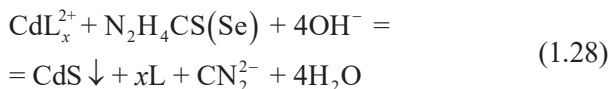


Рис. 1.2. Граничные условия образования PbS в системе $\text{PbAc}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при температуре 298 К. Результаты расчетов: по уравнению (1.19) – 1; по уравнению (1.27) для грани [111] – 2, для грани [110] – 3; опытные данные – 4. На рисунке обозначено отсутствие (o) и образование (•) осадка PbS в течение 24 ч с момента приготовления реакционной смеси

4. Влияние природы лиганда на граничные условия образования

Процесс получения пленок сульфида кадмия гидрохимическим осаждением по механизму своей реализации представляет собой совокупность сложных межмолекулярных взаимодействий в объеме системы и на поверхности подложки между ионными формами

металла с участием различных лигандов и халькогенизатором. В общем виде процесс может быть описан следующим уравнением, в котором L – молекулярная форма лиганда:



Связывание металла в комплекс проводится для того, чтобы замедлить процесс осаждения сульфида с целью формирования кристаллитов и пленочной формы CdS в реакционной системе. Естественно при этом предположить, что использование различных по силе, концентрации и развитости пространственной структуры лигандов окажет влияние на скорость и механизм процесса вследствие изменения количества свободных ионов металла, позволяя таким образом контролировать процесс и получать образцы с необходимыми параметрами поверхности.

Чаще всего при получении тонких пленок сульфида кадмия гидрохимическим осаждением в качестве комплексообразующего ионы Cd^{2+} агента используется аммиак.

Рассмотрим влияние лигандного фона на область образования сульфида кадмия при использовании следующих комплексообразующих кадмий компонентов: цитрат-ионы $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, этилендиамин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, аммиак NH_3 и смесь аммиака и цитрат-ионов.

Предварительно с целью определения преобладающих в растворе комплексных форм, оказывающих определяющее влияние на скорость процесса, был проведен анализ ионных равновесий в системе CdCl_2 – лиганд – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, где в качестве лигандов использовали цитрат-ионы, этилендиамин, аммиак и смесь последнего с цитрат-ионами. Вклад в общую концентрацию металла каждого из присутствующих в растворе комплексов можно рассчитать согласно (1.5), подставляя в числитель выражения вместо концентрации свободного иона кадмия концентрацию соответствующего комплекса.

Результаты расчетов долевых концентраций различных комплексных форм кадмия в водном растворе для цитратной, этилендиаминовой, аммиачной и цитратно-аммиачной систем в виде графических зависимостей от величины pH изображены на рис. 1.3.

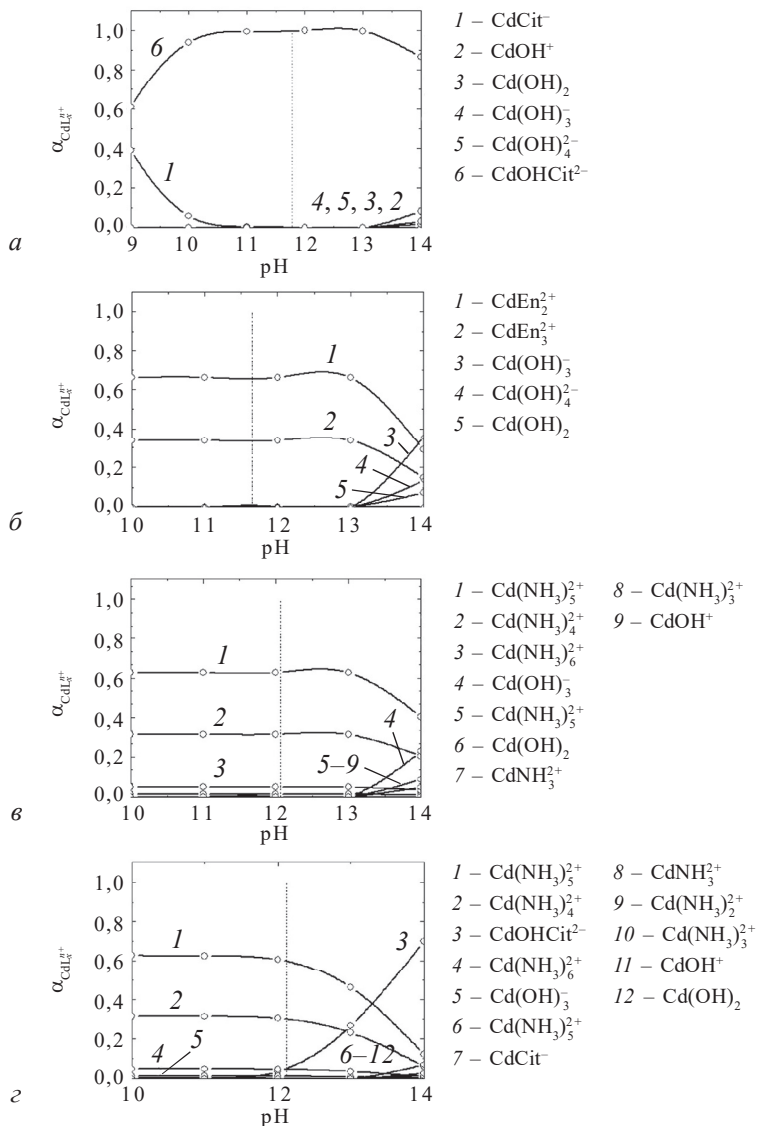


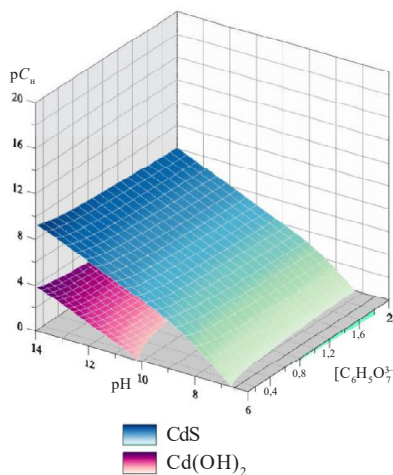
Рис. 1.3. Расчет ионных равновесий в реакционных системах соль кадмия – лиганд при использовании в качестве лигандов цитрат-ионов (а), этилендиамина (б), аммиака (в) и смеси цитрат-ионов с аммиаком (г). Пунктиром отмечены значения pH растворов в используемых системах

Результаты расчетов ионных равновесий показали, что доля гидрохсокомплексов кадмия при использовании в качестве лигандов цитрат-ионов, аммиака и смеси цитрат ионов и аммиака весьма незначительна, при $\text{pH} > 13$ их количество составляет от 0,01 до 0,2. Применяя этилендиамин как комплексообразующий агент для ионов кадмия, можно увеличить вклад образующихся гидрохсокомплексов до 0,35 при изменении pH от 13 до 14. Основными комплексами, препятствующими быстрому выпадению сульфида кадмия в осадок, в системе CdCl_2 – лиганд – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при благоприятной для разложения тиокарбамида величине ($\text{pH} = 10\text{--}13$) являются $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ (рис. 1.3, а), CdEn_2^{2+} (рис. 1.3, б), $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ (рис. 1.3, в, г).

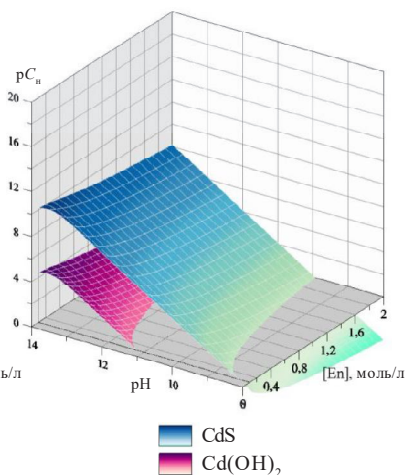
Результаты расчетов граничных условий и областей осаждения сульфида, цианамида и гидроксида кадмия для четырех различных реакционных систем в виде трехмерных графических зависимостей в координатах показатель начальной концентрации соли металла – концентрация вводимого лиганда – pH раствора приведены на рис. 1.4.

Из представленных результатов видно, что твердая фаза CdS в цитратной (рис. 1.4, а) и аммиачной (рис. 1.4, в) системах потенциально образуется в диапазоне pH от 7 до 14. В этилендиаминовой (рис. 1.4, б) и цитратно-аммиачной (рис. 1.4, г) системах осаждение возможно во всем диапазоне концентраций лигандов в интервале pH от 9 до 14. С увеличением концентрации вводимых в реакционную смесь лигандов значение минимальной концентрации кадмия, необходимой для протекания процесса образования сульфида, растет для всех реакционных систем.

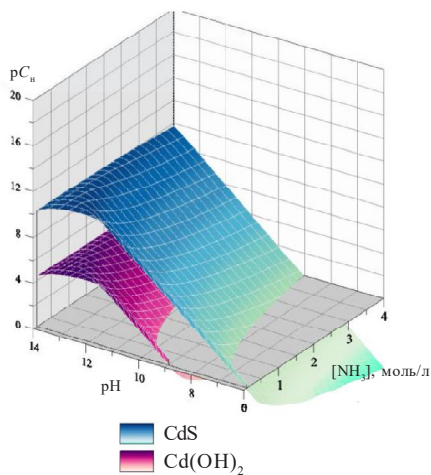
Известно, что формирование пленок на неактивированной подложке происходит только в области образования термодинамически устойчивого гидроксида металла, т. е. фаза $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выполняет роль естественного активатора поверхности, а ионы OH^- выступают в качестве центров конденсации. Из рис. 1.4 видно, что гидроокисная фаза, присутствие которой оказывает благоприятное влияние на формирование сульфида, образуется при pH выше 9 для аммиачной и при $\text{pH} \geq 10$ для цитратной систем. Границей образования гидроксида для этилендиаминовой системы является значение pH ,



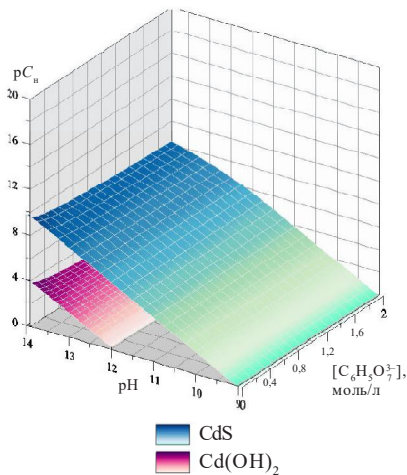
a



б



в



г

Рис. 1.4. Граничные условия образования сульфида и гидроксида кадмия из системы CdCl_2 – лиганд – $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при использовании в качестве лигандов цитрат-ионов (*a*), этилендиамина (*б*), аммиака (*в*) и смеси цитрат-ионов с аммиаком (*г*)

равное 11; в цитратно-аммиачной системе образование его возможно согласно расчетам начиная с $\text{pH} = 12$. Расчеты показали, что для образования фазы цианамида кадмия в рассматриваемых реакционных смесях необходимых условий не создается.

Согласно проведенным расчетам наиболее благоприятным для осаждения пленок CdS из исследуемых реакционных смесей является диапазон pH от 10 до 13. При этом чем выше щелочность раствора, тем меньше значение требуемой минимальной концентрации соли кадмия в растворе. Для получения пленок сульфида кадмия во всех системах была выбрана область $\text{pH} \approx 11\text{--}12$ при суммарной концентрации вводимой в реакционную смесь соли кадмия 0,1 моль/л.

Как следует из выражения Томсона – Оствальда, размер критического зародыша определяется степенью пересыщения в системе. При этом чем выше пересыщение, тем меньше энергия Гиббса образования зародышей и тем меньше их размеры, обеспечивающие дальнейший рост твердой фазы. Рассчитанные значения пересыщений, создаваемые в рассматриваемых реакционных системах, исходя из рабочих значений pH и используемых концентраций реагентов, приведены в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1

Расчетные значения пересыщений при рабочих значениях pH

Реакционная система	pH	Пересыщение, $\Delta_{\text{кр}}$
Цитратная	11,78	$2,19 \cdot 10^9$
Аммиачная	12,06	$3,39 \cdot 10^8$
Цитратно-аммиачная	12,12	$4,47 \cdot 10^8$
Этилендиаминовая	11,65	$2,19 \cdot 10^7$

Из таблицы видно, что образование пленок во всех изучаемых системах происходит в сильно пересыщенных растворах. Можно предположить, что процесс образования сульфида кадмия в цитратной системе за счет наибольшего среди других систем пересыщения

($2,19 \cdot 10^9$) будет отличаться образованием кристаллитов с наименьшими размерами и, следовательно, характеризоваться формированием на подложке сравнительно плотной по своей структуре пленки. Величина пересыщения для этилендиаминовой системы на два порядка меньше ($2,19 \cdot 10^7$), чем в цитратной, следовательно, можно предположить, что частицы, формирующие пленку, будут более крупными, а их количество несколько меньше. Это должно привести к увеличению времени существования островковой структуры пленки и, следовательно, ко времени окончания ее синтеза – к менее плотной пространственной упаковке. Цитратно-аммиачная и аммиачная системы по величине создаваемого в них пересыщения по CdS занимают промежуточное положение среди исследуемых систем при более высоких значениях рабочей щелочности раствора.

Стоит отметить, что термодинамические расчеты лишь указывают на принципиальную возможность осуществления процессов гидрохимического осаждения сульфида кадмия, не учитывая их путей, поэтому для определения механизма роста тонкой пленки необходимо проведение дополнительных исследований кинетических закономерностей их образования.

5. Расчет образования халькогенидов металлов с учетом степени превращения соли металла

Напомним, что уравнение (1.19) отражает условия, соответствующие непосредственно началу процесса химического осаждения, в то время как последующее образование в системе труднорастворимого халькогенида металла смещает равновесие реакции (1.6) в сторону дальнейшего разложения халькогенизатора и накопления продуктов, в числе которых находится цианамид H_2CN_2 , образующий с металлами труднорастворимые соединения. В итоге нахождение реальных условий формирования твердой фазы халькогенида металла в любой момент времени, отличный от начала процесса и соответствующий определенной степени превращения исходной соли металла в халькогенид, может быть сделано только с учетом образования цианамидов.

Очевидно, что по ходу процесса концентрация цианамидов в системе будет возрастать и при достижении равновесия в системе может быть определена как

$$C_{\text{ц}} = C_{\text{н}} - C_{\text{р}} + C_0, \quad (1.29)$$

а в любой момент времени

$$C_{\text{ц}} = C_{\text{н}} - C_{\text{т}} + C_0, \quad (1.30)$$

где $C_{\text{н}}$, $C_{\text{р}}$ – соответственно начальная и равновесная концентрации соли металла в растворе; $C_{\text{т}}$ – концентрация соли металла ко времени τ ; C_0 – концентрация цианамидов в водном растворе халькогенизатора, которой, исходя из результатов экспериментальных исследований, можно пренебречь.

Определяя из уравнений (1.13) и (1.15) концентрацию цианамид-иона в равновесных условиях как

$$[\text{CN}_2^{2-}]_{\text{р}} = (C_{\text{н}} - C_{\text{р}}) \frac{k_{\text{H}_2\text{CN}_2}}{\beta_{\text{ц}}} \quad (1.31)$$

и подставляя это значение в уравнение (1.8), концентрация халькоген-ионов (S^{2-} , Se^{2-}) может быть определена следующим образом:

$$[\text{X}^{2-}]_{\text{р}} = K_{\text{с}} k_{\text{H}_2\text{X}} \frac{[\text{XГ}]_{\text{р}} \beta_{\text{ц}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{р}}^4 (C_{\text{н}} - C_{\text{р}})}. \quad (1.32)$$

В этом случае суммарная концентрация соли металла в уравнении (1.4) также будет соответствовать равновесной, т. е. $C_{\text{Ме}} = C_{\text{р}}$. Зная $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{р}}$, можно определить количество металла, превращенного в халькогенид ($C_{\text{н}} - C_{\text{р}}$), следовательно, можно найти равновесную концентрацию халькогенизатора $[\text{XГ}]_{\text{р}} = [\text{XГ}]_{\text{н}} - (C_{\text{н}} - C_{\text{р}})$. Однако если $[\text{XГ}]_{\text{н}} \gg C_{\text{н}}$, то $[\text{XГ}]_{\text{р}} \approx [\text{XГ}]_{\text{н}}$. Подстановка с учетом изложенного в (1.2) для условий равновесия выражений (1.4) и (1.32) дает конечное уравнение, определяющее условия образования халькогенида металла для равновесного состояния:

$$\text{ПР}_{\text{Ме}_m\text{X}_n} = \left(K_{\text{с}} k_{\text{H}_2\text{X}} \frac{[\text{XГ}]_{\text{р}} \beta_{\text{ц}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{р}}^4} \right)^n \cdot \frac{(\alpha_{\text{Ме}^{z+}} C_{\text{н}})^m}{(C_{\text{н}} - C_{\text{р}})^n}. \quad (1.33)$$

После введения соотношения $C_p/C_n = \delta$, физический смысл которого заключается в доле концентрации непревращенной соли металла, уравнение (1.33) в логарифмической форме для одно-, двух- и трехвалентных металлов будет иметь соответственно вид

$$\begin{aligned} pC_H = 4pH_p + pPP_{Me_2X} - p(k_{H_2X} \cdot K_C \cdot \beta_{II}) - \\ - p[XG]_p - 2p\alpha_{Me^+} - p\frac{\delta^2}{1-\delta} - p\frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (1.34)$$

$$\begin{aligned} pC_H = 4pH_p + pPP_{MeX} - p(k_{H_2X} K_C \beta_{II}) - \\ - p[XG]_p - p\alpha_{Me^{2+}} - p\frac{\delta}{1-\delta} = 0, \end{aligned} \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} pC_H = 3p(k_{H_2X} \cdot K_C \cdot \beta_{II}) - 12pH_p - \\ - pPP_{Me_2X_3} + 3p[XG]_p + 2p\alpha_{Me^{3+}} - p\frac{\delta^2}{(1-\delta)^3} - 3p\frac{3}{2}. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Обратим внимание, что уравнение (1.35) вообще не содержит в своем составе начальной концентрации соли металла при очевидной зависимости условий образования халькогенида от ее величины. Однако возникшее неудобство в определении C_H , учитывая значительный избыток халькогенизатора, может быть легко устранено путем выражения $[XG]_p$ в уравнении через кратную ей начальную концентрацию соли металла. Так, при часто используемом соотношении $[XG]_p = 10C_H$ уравнение (1.35) приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} pC_H = 4pH_p + pPP_{MeX} - p(k_{H_2X} \cdot K_C \cdot \beta_{II}) - \\ - p\alpha_{Me^{2+}} - p\frac{\delta}{1-\delta} + 1. \end{aligned} \quad (1.37)$$

При равенстве концентраций халькогенизатора и осаждаемого металла в реакционной смеси уравнения (1.34–1.36) могут быть преобразованы в соответствии со стехиометрическими коэффициентами, исходя из валентности металла и вытекающих

отсюда соотношений: $[XГ]_p = \frac{1}{2} pC_p [Me^+]$, $[XГ]_p = pC_p [Me^{2+}]$,

$[XГ]_p = \frac{3}{2} pC_p [Me^{3+}]$. Соответствующие уравнения приобретут вид

$$pC_H = 2pH_p + 0,5pPP_{Me_2X} - 0,5p(k_{H_2X} \cdot K_C \cdot \beta_{II}) - p\alpha_{Me^+} - 0,5p \frac{\delta^2(1+\delta)}{1-\delta}, \quad (1.38)$$

$$pC_H = 4pH_p + pPP_{MeX} - p(k_{H_2X} \cdot K_C \cdot \beta_{II}) - p\alpha_{Me^{2+}} - p \frac{\delta^2}{1-\delta}, \quad (1.39)$$

$$pC_H = 6pH_p - 1,5p(k_{H_2X} \cdot pK_C \cdot \beta_{II}) + 0,5pPP_{Me_2X_3} - p\alpha_{Me^{3+}} - 0,5p \frac{\delta^2(3\delta-1)^3}{(1-\delta)^3} + 1,5p^3. \quad (1.40)$$

Уравнения (1.34) – (1.40) довольно полно описывают процесс осаждения сульфидов и селенидов металлов тио-, селеномочевой при ее значительном избытке и равенстве концентрации соли металла. Используя уравнения, можно целенаправленно подходить к процессу выбора условий синтеза (вид лиганда, pH процесса, начальная концентрация и глубина превращения соли металла), предсказывать равновесное состояние системы и определять способы воздействия на него. Решение уравнений, включающих взаимосвязанные параметры (значения β_{II} и $\alpha_{Me^{z+}}$ зависят от pH), может быть осуществлено как расчетным (с использованием специальной программы для персонального компьютера), так и графическим путем.

Решение заключается либо в определении C_H для задаваемой доли превращения соли металла в халькогенид, исходя из значений pH, вида и содержания в растворе комплексобразующих агентов, либо в определении зависимости между pH и концентрацией выбранного лиганда при заданных концентрациях соли металла в растворе и доли ее превращения.

Графически результаты удобно представлять в виде функций $pC_H = f(pH)$ и $pH = f([L])$ соответственно. На рис. 1.5 в координатах $pC_H = f(pH)$ представлены условия образования сульфида металла

из раствора $\text{PbAc}_2 - \text{NaOH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ при различных долях превращения соли свинца в сульфид.

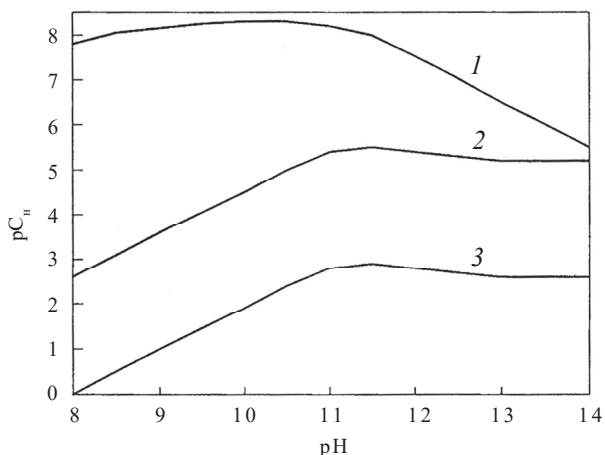


Рис. 1.5. Условия образования сульфида свинца в гидроксидной системе при $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 10C_n$. Доля превращения исходной соли свинца в сульфид: 0 (1); 0,05 (2); 0,95 (3)

6. Условия образования из водных сред твердых растворов халькогенидов металлов

Метод химического осаждения из водных сред имеет большие потенциальные возможности в синтезе твердых растворов замещения (ТРЗ) на основе халькогенидов металлов вида $\text{Me}_x^{\text{I}}\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{S}(\text{Se})$, для получения которых используются, как правило, высокотемпературные методы. Применение расчетных методов позволяет прогнозировать условия возможного формирования твердых растворов халькогенидов металлов и тем самым проводить их целенаправленный синтез.

Расчет условий образования твердых растворов заключается в определении областей совместного осаждения индивидуальных халькогенидов металлов в соответствии с общими параметрами системы: pH, концентрациями лигандов, халькогенизатора, солей

металлов, долей их превращений и физико-химическими характеристиками образующихся соединений, в первую очередь произведениями растворимости. Исходя из того что образующийся в процессе гидрохимического распада халькогенизатора халькогенид-ион потенциально может распределяться между ионами двух различных металлов, синтез твердого раствора фактически происходит в ходе двух конкурирующих реакций образования индивидуальных халькогенидов металлов с формированием общей кристаллической структуры.

В целом условия образования твердого раствора определяются в результате совместного решения двух уравнений вида (1.19) или (1.34–1.40), соответствующих синтезу индивидуальных сульфидов или селенидов металлов, либо по начальным данным, либо для равновесного состояния. Решение их, ввиду наличия взаимосвязанных параметров, проводится, как правило, графическим методом с определением области рН и начальных концентраций солей металлов, в границах которых возможно совместное осаждение обоих халькогенидов. Основными факторами, определяющими образование и состав твердого раствора, являются вид и концентрации лигандов, рН среды, содержание солей металлов и глубина их превращения, а также соотношение величин ПР индивидуальных халькогенидов. При общем халькогенизаторе для обоих металлов, имеющем место в реакционной смеси, условия формирования твердого раствора для равновесных условий в системе двухвалентных металлов при $[ХГ] \gg C_{\text{н}}$ фактически определяются выражениями

$$\Delta\alpha = \Delta\text{рПР} - \Delta\text{р}\frac{\delta}{1-\delta}, \quad (1.41)$$

а для одинаковых концентраций металла и халькогенизатора

$$\Delta\alpha = \Delta\text{рПР} - \Delta\text{р}C_{\text{н}} - \Delta\text{р}\frac{\delta^2}{1-\delta}, \quad (1.42)$$

где $\Delta\alpha$ – разность долевых концентраций незакомплексованных ионных форм Me^{2+} ; $\Delta\text{рПР}$ – разность произведений растворимости индивидуальных халькогенидов металлов; $\Delta\text{р}C_{\text{н}}$ – разность начальных

концентраций металлов; $\Delta p \frac{\delta}{1-\delta}$, $\Delta p \frac{\delta^2}{1-\delta}$ – слагаемые, учитывающие различия в глубине превращения солей металлов в халькогенид.

Ранее на кафедре физической и коллоидной химии были определены области образования и в последующем получены пересыщенные твердые растворы замещения в системах PbS – CdS, PbS – ZnS, PbS – HgS, PbS – Ag₂S, PbS – CuS, PbS – Cu₂S, PbSe – CdSe, PbSe – SnSe, которые являются важными функциональными материалами.

На рис. 1.6 представлены условия совместного осаждения PbS и Cu₂S из цитратно-аммиачной ванны, рассчитанные по начальному состоянию системы с использованием уравнения (1.19). В качестве лиганда для ионов меди (I) выступал аммиак, а комплексообразующим агентом для ионов свинца являлся цитрат-ион. Заштрихованное на рис. 1.6 поле, ограниченное кривыми, соответствующими граничным условиям образования сульфидов металлов, определяет область совместного осаждения сульфидов свинца и меди (I) и потенциальную возможность формирования твердых растворов Cu_xPb_{1-x}S.

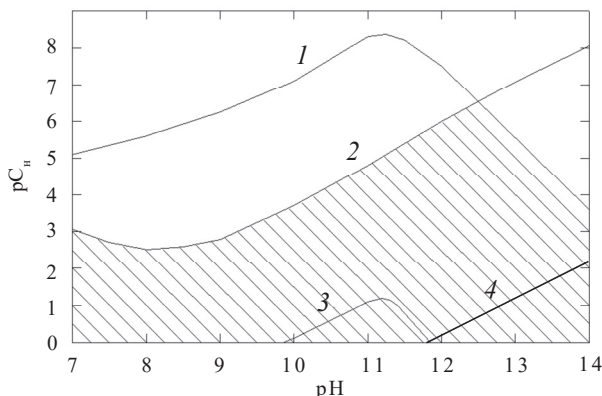


Рис. 1.6. Область совместного осаждения сульфидов PbS и Cu₂S (заштрихована) при температуре 348 К: 1, 2 – линии образования сульфидов PbS и Cu₂S соответственно; 3 – линия образования Pb(OH)₂; 4 – линия образования Cu₂O.

Состав реакционной смеси (моль · л⁻¹):

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,05; [\text{NH}_4\text{OH}] = 5,0; [\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,3$$

Выполняемые задания

В лабораторной работе могут быть использованы следующие варианты расчетных заданий:

а) определение граничных условий осаждения твердой фазы сульфида или селенида металла тио-, селеномочевинной, исходя из заданных начальных условий (с учетом или без учета кристаллизационного фактора). Определение граничных условий образования твердых фаз основных побочных продуктов – гидроксида и цианамид металла для начальных условий процесса химического осаждения;

б) определение граничных условий осаждения твердой фазы сульфида металла тиацетамидом, исходя из заданных начальных условий (с учетом или без учета кристаллизационного фактора). Определение граничных условий образования твердых фаз основных побочных продуктов – гидроксида и цианамид металла – для начальных условий процесса химического осаждения;

в) определение граничных условий осаждения тио-, селеномочевинной или тиацетамидом твердой фазы сульфида или селенида металла для равновесных условий в зависимости от доли превращения соли металла;

г) определение области совместного осаждения тио-, селеномочевинной или тиацетамидом двух индивидуальных халькогенидов металлов с целью возможного формирования твердого раствора замещения $\text{Me}_x^I\text{Me}_{1-x}^{\text{II}}\text{S}(\text{Se})$.

Порядок выполнения работы

Получив от преподавателя задание по лабораторной работе, необходимо, в зависимости от варианта, четко представить последовательность его выполнения. Общая схема работы может быть следующей:

1. Найти необходимые для расчета справочные данные (прил. 1): константы разложения и ионизации (прил. 1, табл. П.1.1), произведения растворимости соединений (прил. 1, табл. П.1.2), константы нестойкости комплексов металлов (прил. 1, табл. П.1.3) и занести их в табл. П.2.1 (прил. 2).

2. Провести расчет $\rho\alpha_{\text{Me}^{2+}}$ для одного или двух металлов в зависимости от состава реакционной смеси и задаваемых значений pH в диапазоне 8–14, внося расчетные значения в табл. П.2.2 (прил. 2). Сюда же занести значения $\rho\beta_{\text{S(Se)}}$ и $\rho\beta_{\text{H}}$ для различных значений pH (прил. 3, табл. П. 3.1), а также, при необходимости, заданные значения долей непрореагировавшей соли металла (δ).

3. Рассчитать значения ρC_{H} , руководствуясь соответствующим уравнением, исходными данными и значениями ρPP , $[\text{XГ}]$, $\rho\beta_{\text{H}}$, $\rho\alpha_{\text{Me}^{2+}}$, δ , внося их в табл. П.2.2.

4. Построить графическую зависимость $\rho C_{\text{H}} = f(\text{pH})$ для заданного халькогенида металла.

5. При определении условий образования твердого раствора на основе двух халькогенидов металлов необходимо построить зависимости $\rho C_{\text{H}} = f(\text{pH})$ для каждого из них и найти область их совместного осаждения, заштриховав ее.

6. Провести анализ полученных результатов и сделать выводы по работе.

Пример выполнения расчета

Найти граничные условия осаждения сульфида свинца из цитратно-аммиачной реакционной смеси при следующих исходных концентрациях, моль/л: $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,02$; $[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,1$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,2$.

1. В реакционной смеси возможно образование следующих комплексных соединений: PbCit^- (k_1), PbCit_2^{4-} (k_2), PbOHCit^{2-} (k_3), PbOH^+ (k_4), PbOH_2 (k_5), PbOH_3 (k_6), PbOH_4^{2-} (k_7). Находим значения констант нестойкости этих соединений, а также ПР сульфида свинца в табл. П.1.2, 1.3 и вносим их в табл. П.2.1.

2. Проведем расчет $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$. Для этого используем выражение (1.5). Для цитратно-аммиачной системы выражение примет вид

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{Cit}^{3-}]}{k_1} + \frac{[\text{Cit}^{3-}]^2}{k_2} + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Cit}^{3-}]}{[\text{H}^+]k_3} + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]k_4} + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{H}^+]^2k_5} + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}^3}{[\text{H}^+]^3k_6} + \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}^4}{[\text{H}^+]^4k_7}}.$$

Найденные значения $\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ и $\rho\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$ для области $\text{pH} = 8-14$ с шагом 1 заносим в табл. П.2.2. Сюда же помещаем значения $\rho\beta_{\text{ц}}$ и $\rho\beta_{\text{с}}$, взятые из прил. 3.

3. Для расчета $\rho C_{\text{н}}$ используем уравнение (1.19), в которое подставляем справочные и расчетные величины. Для PbS коэффициенты m и n равны 1:

$$\rho C_{\text{н}} = 27,8 - \rho\alpha_{\text{Pb}^{2+}} - 19,88 + 2\text{pH} - \frac{1}{2} \cdot 22,48 - \frac{1}{2} \rho 0,2 - \frac{1}{2} \frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{х}}}$$

или, после упрощения,

$$\rho C_{\text{н}} = 2\text{pH} - \rho\alpha_{\text{Pb}^{2+}} - \frac{1}{2} \cdot 22,48 - \frac{1}{2} \frac{\beta_{\text{ц}}}{\beta_{\text{х}}} - 3,67.$$

4. Подставляя теперь значения pH от 8 до 14 и соответствующие им величины $\rho\alpha_{\text{Pb}^{2+}}$, $\rho\beta_{\text{ц}}$ и $\rho\beta_{\text{с}}$, определяем $\rho C_{\text{н}}$.

5. Строим графическую зависимость $\rho C_{\text{н}} = f(\text{pH})$.

Требования к оформлению отчета

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- результатов расчетов с представлением их в графической форме;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость. В теоретической части описываются основные положения расчетного подхода к определению условий образования халькогенидов металлов и побочных продуктов основной реакции. Приводится краткий вывод соответствующих уравнений.

Расчеты по указанному заданию выполняются с оформлением их результатов в виде графических зависимостей $\rho C_{\text{н}} = f(\text{pH})$. Необходимо привести примеры расчетов для одного-, двух выбранных значений pH , а также табличные формы зависимостей $\rho\alpha_{\text{Me}^{z+}} = f(\text{pH})$, $\rho\beta_{\text{ц}} = f(\text{pH})$, $\rho\beta_{\text{S(Se)}} = f(\text{pH})$.

Выводы по работе должны содержать краткую формулировку наиболее существенных результатов, характеризовать область pH и значения начальных концентраций металлов, необходимых для образования соответствующей твердой фазы.

Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и снабжены содательными заголовками и подписями.

Контрольные вопросы

1. Каковы существующие представления о механизме взаимодействия тино-, селеномочевин с солями тяжелых металлов?

2. Какой механизм образования халькогенидов металлов лег в основу предложенного расчета условий гидрохимического осаждения?

3. Что понимается под граничными условиями образования халькогенида металла при гидрохимическом осаждении?

4. От чего зависит доля незакомплексованных ионов металла в растворе?

5. Как определяют значения β_c , β_x ?

6. Что представляет собой кристаллизационный фактор при образовании новой фазы? Почему важен его учет?

7. Что такое степень пересыщения? Как она определяется и какова ее связь с критическим радиусом?

8. В чем заключаются основные отличия расчета процесса гидрохимического осаждения для равновесных условий?

9. Как определяются условия гидрохимического осаждения халькогенида металла с учетом глубины превращения его соли?

10. Как определяется область совместного осаждения халькогенидов металлов и чем она интересна?

11. Что характеризует собой функциональная зависимость $pC_n = f(pH)$?

12. Каков порядок выполнения расчетов в лабораторной работе?

Приложение 1

Т а б л и ц а П.1.1

Константы разложения и ионизации соединений (298 К)

Соединение	k	pK
Тиомочевина, N_2H_4CS	$3,2 \cdot 10^{-23}$	22,48
Селеномочевина, N_2H_4Cse	$9 \cdot 10^{-29}$	28,05
Цианамид, H_2CN_2		21,52
k_1	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
k_2	$6,5 \cdot 10^{-12}$	11,19
Сероводород, H_2S		19,88
k_1	$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
k_2	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89
Селеноводород		14,89
k_1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
k_2	$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Гидроксид аммония, NH_4OH	$1,76 \cdot 10 \cdot 10^{-5}$	4,76
Этилендиамин, $C_2H_4N_2H_4$		10,86
k_1	$9,1 \cdot 10^{-5}$	4,04
k_2	$1,5 \cdot 10^{-7}$	6,82
Вода, H_2O	10^{-14}	14,0

Т а б л и ц а П.1.2

**Произведения растворимости сульфидов, селенидов,
цианамидов и гидроксидов металлов**

Соединение	ПР	pПР
Сульфид серебра, Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,20
Гидроксид серебра, AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Цианамид серебра, Ag_2CN_2	$4 \cdot 10^{-24}$	23,40
Сульфид висмута, Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	97,0
Гидроксид висмута, $\text{Bi}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-32}$	31,5
Сульфид кадмия, CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,10
Гидроксид кадмия, $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	13,66
Селенид кадмия, CdSe	$1,6 \cdot 10^{-36}$	35,2
Цианамид кадмия, CdCN_2	$7,9 \cdot 10^{-15}$	14,1
Сульфид меди (I), Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Сульфид меди (II), CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Гидроксид меди (II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	19,66
Цианамид меди (I), Cu_2CN_2	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
Цианамид меди (II), CuCN_2	$3,5 \cdot 10^{-19}$	18,45
Оксид меди, Cu_2O (2Cu^+ , OH^-)	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0
Сульфид германия	$3 \cdot 10^{-35}$	34,5
Сульфид ртути, HgS (черный)	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
Сульфид ртути, HgS (красный)	$4,0 \cdot 10^{-53}$	52,4
Селенид ртути, HgSe	$1 \cdot 10^{-59}$	59,0
Оксид ртути, HgO (Hg^{2+} , 2OH^-)	$3 \cdot 10^{-26}$	25,52
Цианамид ртути, HgCN_2	$7,9 \cdot 10^{-29}$	28,1
Сульфид индия, In_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-72}$	71,8

Окончание табл. П.1.2

Соединение	ПР	pPP
Гидроксид индия, $\text{In}(\text{OH})_3$	$5 \cdot 10^{-34}$	33,3
Сульфид марганца (II), MnS (зеленый)	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6
Гидроксид марганца (II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	12,72
Сульфид свинца, PbS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
Селенид свинца, PbSe	$1 \cdot 10^{-38}$	38,0
Гидроксид свинца, $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$3 \cdot 10^{-16}$	15,5
Цианамид свинца, PbCN_2	$1,58 \cdot 10^{-16}$	15,8
Сульфид олова (II), SnS	$1 \cdot 10^{-25}$	25,0
Гидроксид олова (II), $\text{Sn}(\text{OH})_2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	26,2
Селенид олова (II), SnSe	$4 \cdot 10^{-39}$	38,4
Сульфид цинка, ZnS (сфалерит)	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80
Селенид цинка, ZnSe	$1 \cdot 10^{-31}$	31,0
Гидроксид цинка, $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	17,15
Цианамид цинка, ZnCN_2	$7,9 \cdot 10^{-15}$	14,1

Т а б л и ц а П.1.3

Константы нестойкости комплексных ионов

Комплексо- образователь	pK_1	$\text{pK}_{1,2}$	$\text{pK}_{1,2,3}$	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Комплексы с аммиаком (NH_3)						
Ag^+	3,32	7,24	—	—	—	—
Cd^{2+}	2,51	4,47	5,77	6,56	6,26	4,56
Cu^+	5,93	10,86	—	—	—	—
Cu^{2+}	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43	8,9

Продолжение табл. П.1.3

Комплексо- образователь	pK_1	$pK_{1,2}$	$pK_{1,2,3}$	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Hg^{2+}	8,8	17,5	18,5	19,3	—	—
Mn^{2+}	0,8	1,3	?	?	?	9
Zn^{2+}	2,18	4,43	6,74	8,70	—	—

Гидроксокомплексы (OH^-)

Ag^+	2,30	4,0	5,2	—	—	—
Bi^{3+}	12,4	15,8	?	35,2	—	—
Cd^{2+}	4,17	8,33	9,02	< 8,6	—	—
Cu^{2+}	7,0	13,68	17,0	18,5	—	—
Hg^{2+}	10,30	21,70	21,20	—	—	—
In^{3+}	9,9	19,8	?	28,7	—	—
Mn^{2+}	3,90	?	8,3	—	—	—
Pb^{2+}	6,9	10,8	13,3	16,3	—	—
Sn^{2+}	11,86	20,64	25,13	—	—	—
Zn^{2+}	4,40	11,3	13,14	14,6	—	—

Йодидные комплексы (I^-)

Ag^+	6,58	11,74	13,68	13,10	—	—
Bi^{3+}	2,89	?	?	14,95	16,80	19,1
Cd^{2+}	2,28	3,92	5,00	6,10	—	—
Cu^+	?	8,85	—	—	—	—
Hg^{2+}	12,87	23,82	27,60	29,83	—	—
Pb^{2+}	1,26	2,80	3,42	3,92	—	—

Продолжение табл. П.1.3

Комплексо- образователь	pK_1	$pK_{1,2}$	$pK_{1,2,3}$	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Роданидные комплексы (SCN^-)						
Ag^+	4,75	8,23	9,45	9,67	—	—
Cd^{2+}	1,74	2,33	~2	~3	—	—
Cu^+	?	12,11	9,90	10,05	9,59	9,27
Cu^{2+}	2,30	3,65	5,19	6,52	—	—
Hg^{2+}	?	17,47	19,15	19,77	—	—
Ацетатные комплексы (CH_3COO^-)						
Ag^+	0,73	0,64	—	—	—	—
Cd^{2+}	1,30	2,28	2,42	2,00	—	—
Cu^{2+}	2,24	3,30	—	—	—	—
In^{3+}	3,50	5,95	7,90	9,08	—	—
Pb^{2+}	2,52	4,0	6,4	8,5	—	—
Цитратные комплексы ($C_6H_5O_7^{3-}$)						
Cd^{2+}	5,36	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	14,21	—	—	—	—	—
Mn^{2+}	3,67	—	—	—	—	—
Sn^{2+}	7,37	12,8	—	—	—	—
Pb^{2+}	6,50	8,5	—	—	—	—
$PbOH^+$	13,7	—	—	—	—	—
Этилендиаминовые комплексы (CH_2NH_2) ₂						
Cd^{2+}	5,41	9,98	10,21	—	—	—
Pb^{2+}	7,0	8,45	—	—	—	—
Zn^{2+}	5,7	10,62	13,89	—	—	—

О к о н ч а н и е т а б л. П.1.3

Комплексо- образователь	pK_1	$pK_{1,2}$	$pK_{1,2,3}$	pK_{1-4}	pK_{1-5}	pK_{1-6}
Этилендиаминтетраацетатные комплексы $(CN_2)_2N_2(CH_2COO)_4^{4-}$						
Ag^+	7,32	—	—	—	—	—
Cd^{2+}	16,59	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	18,80	—	—	—	—	—
Hg^{2+}	21,80	—	—	—	—	—
In^{3+}	24,95	—	—	—	—	—
Mn^{2+}	14,04	—	—	—	—	—
Pb^{2+}	18,04	—	—	—	—	—
Sn^{2+}	18,30	—	—	—	—	—
Zn^{2+}	16,50	—	—	—	—	—

П р и л о ж е н и е 2

Т а б л и ц а П.2.1

Исходные данные для расчета условий
гидрохимического осаждения халькогенидов,
гидроксидов, цианамидов

Соединение (комплексный ион)	pPP	p <i>k</i> _н

Т а б л и ц а П.2.2

Результаты расчета pC_н (исходные данные: [L], [XГ], T)

pH	$\alpha_{Me^{2+}}$	p $\alpha_{Me^{2+}}$	p $\beta_{ц}$	p $\beta_{S(Se)}$	pC _н	
					δ_1	δ_2

Приложение 3

Т а б л и ц а П.3.1

Зависимости $p\beta_u$ и $p\beta_s$ от pH

pH	$p\beta_u$	$p\beta_s$	$p \frac{\beta_u}{\beta_s}$
8,0	16,00	14,96	1,04
8,5	16,99	15,49	1,5
9,0	17,98	15,99	1,98
9,5	18,94	16,50	2,44
10,0	19,83	17,00	2,83
10,5	20,59	17,50	3,09
11,0	21,19	17,99	3,20
11,5	21,64	18,47	3,17
12,0	21,92	18,90	3,02
12,5	22,06	19,24	2,82
13,0	22,11	19,45	2,66
13,5	22,13	19,54	2,59
14,0	22,14	19,57	2,57

Глава 2

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Перед изложением методических указаний к лабораторным работам по кинетике химического осаждения твердой фазы сульфида кадмия и свинца рассмотрим основные положения химической кинетики.

2.1. Основные понятия химической кинетики

Раздел химии, изучающий скорости и механизмы реакций, называется *химической кинетикой* (от греч. kinetics – приводящий в движение). Иными словами, предметом химической кинетики является исследование закономерностей протекания химических процессов во времени (их скоростей в зависимости от ряда факторов – температуры, давления, концентраций) и механизмов химических реакций (отдельных стадий и промежуточных веществ).

Химическая кинетика позволяет рассчитать время достижения заданных степеней превращения исходных веществ в процессах и минимизировать это время путем оптимального варьирования факторов, влияющих на скорость реакции. Таким образом, для практического внедрения химико-технологических процессов необходим комплексный подход, учитывающий основные законы как химической термодинамики, так и химической кинетики.

Химическая кинетика содержит два основных раздела:

- формальную кинетику (формально-математическое описание скорости химической реакции без учета действующего механизма);
- учение о механизмах химических взаимодействий.

По фазовому принципу химические реакции подразделяют на *гомогенные*, протекающие в одной фазе, и *гетерогенные*, идущие на границе раздела фаз. К первым относится горение газов и паров, ко вторым – поверхностное горение углерода, ряда металлов, тление древесины. При нахождении всех компонентов системы в одной фазе реакцию называют *гомофазной*, в противном случае – *гетерофазной*. Отсюда реакция образования сажи при горении метана является гомогенно-гетерофазной (исходные вещества – газы, один из продуктов – твердое вещество), горение газов с участием твердых катализаторов – гетерогенно-гомофазной (взаимодействие газов идет на твердой поверхности, например, получение аммиака).

В гетерогенных системах химическое взаимодействие включает две последовательные стадии – диффузию реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и непосредственное химическое взаимодействие.

Общая скорость процесса определяется наиболее медленной стадией, которая является *лимитирующей* или определяющей. Если лимитирующей стадией является химическое взаимодействие веществ на поверхности, то говорят, что реакция протекает в *кинетическом режиме*. Если же определяющая стадия – диффузия реагирующего вещества в зону реакции, то считается, что реакция протекает в *диффузионном режиме*. Количественной характеристикой интенсивности протекания химического процесса является скорость реакции. Скорости реакций, протекающих в кинетическом и диффузионном режимах, могут сильно различаться.

Под *скоростью химической реакции* понимают число химических превращений, происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства: объема V для гомогенных и площади поверхности S для гетерогенных реакций. На практике скорость реакции выражают через убыль концентрации исходных веществ C (поэтому в уравнении скорости реакции указан знак минус) или накопление продуктов реакции x во времени:

$$\text{для гомогенной реакции } v = -\frac{dC}{d\tau} \text{ либо } v = -\frac{dx}{d\tau},$$

для гетерогенной реакции $v = -\frac{dC}{Sdt}$ либо $v = -\frac{dx}{Sdt}$.

В системе СИ скорость гомогенной химической реакции измеряется в моль/м³·с, а гетерогенной – в моль/м²·с.

Изменение концентрации вещества во времени называют *кинетической зависимостью*: $C = f(\tau)$. Графически скорость реакции в момент времени τ представляет собой угловой коэффициент касательной, проведенной к кинетической зависимости в этой точке.

Скорость химической реакции, в том числе реакции горения, зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления, наличия катализаторов или ингибиторов, условий тепло-, массообмена. Для гетерогенной реакции большое значение имеет состояние поверхности раздела фаз.

По закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в данный момент в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам:

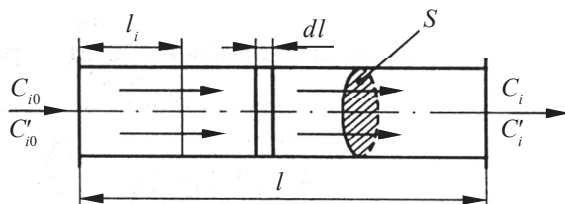
$$v = k \cdot \prod_i C_i^{v_i},$$

где k – константа скорости реакции, размерность которой зависит от порядка реакции; C_i – текущая концентрация i -компонента в момент τ ; v_i – порядок реакции по i компоненту. Под константой скорости реакции k понимают скорость реакции при концентрации веществ, равных единице.

Протекание химических реакций осуществляется тремя способами – динамическим, статистическим и проточно-циркуляционным.

Динамический способ (струйный, проточный) осуществляется на практике в реакторе идеального вытеснения (рис. 2.1). Реактор представляет собой трубу, через которую, подобно поршню, в цилиндре движется элемент объема реакционной смеси Sdl (S – площадь поперечного сечения, dl – элементарная длина). Система является открытой, т. е. обменивается с окружающей средой массой. При этом вдоль реактора перемешивание отсутствует. Реакционная

смесь непрерывно подается и непрерывно выводится из нее, так что по истечении некоторого времени процесс становится стационарным: сохраняется постоянство во времени, постоянство температуры и концентраций исходных веществ и продуктов реакции в данной точке реактора. В изотермическом режиме ($T_l = \text{const}$) концентрации исходных веществ и продуктов изменяются от некоторых начальных (C_{i0} , C'_{i0}) до некоторых конечных значений на выходе (C_i , C'_i), т. е. имеют место градиенты (перепады) концентраций по длине реактора.



$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{l_j} = 0;$$

$$C_{i,l_j} = \text{const}; \left(\frac{\partial C_{i,l_j}}{\partial \tau} \right)_{l_j} = 0;$$

$$C'_{i,l_j} = \text{const}; \left(\frac{\partial C'_{i,l_j}}{\partial \tau} \right)_{l_j} = 0.$$

Рис. 2.1. Реактор идеального вытеснения

Статистический способ осуществляется на практике в автоклавах (закрытых химических реакторах с повышенным давлением) или закрытых емкостях (рис. 2.2). Процесс, в отличие от предыдущего, непрерывного, является периодическим и нестационарным во времени.

В реакторе концентрация соли металла является функцией времени, поэтому

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial \tau} \right)_l \neq 0; C'_i \neq \text{const};$$

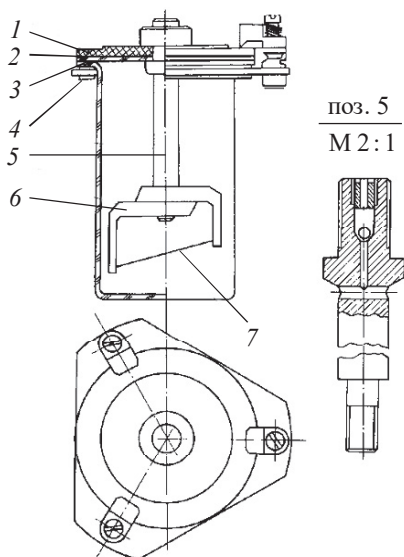


Рис. 2.2. Реактор
идеального смешения:

1 – фторопластовый диск; 2 – стекло-
диск; 3 – стакан; 4 – герметизирующее
устройство; 5 – шток с клапаном; 6 – дер-
жатель подложки; 7 – подложка

$$C'_i = f(\tau); \left(\frac{\partial C'_i}{\partial \tau} \right)_i \neq 0.$$

Процесс осуществляется в закрытой системе, характеризующейся постоянством массы. Выравнивание температуры и концентраций реагентов в объеме реактора может быть достигнуто перемешиванием (реактор идеального смешения). Путем отбора проб возможен контроль за изменением концентрации реагента во времени.

Если в закрытый реактор с перемешиванием непрерывно подавать исходные вещества и с той же скоростью отводить из него продукты, то система становится открытой. Она называется *проточно-циркулярной*.

2.2. Классификации химических реакций

В рамках формальной кинетики реакции классифицируют по числу частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия (мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные); по величине порядка реакции, т. е. виду кинетического уравнения для скорости химической реакции.

Мономолекулярные реакции – это реакции изомеризации и распада молекул на более простые составные части, например, реакции пиролиза, т. е. разложения веществ при повышении температуры.

К *бимолекулярным реакциям* можно отнести реакции, в которых участвуют две частицы (например, горение углерода), или реакции термического разложения бимолекулярного комплекса.

Тримолекулярные реакции встречаются редко, так как очень мала вероятность одновременного эффективного столкновения трех частиц. Однако реакции горения метана и водорода, реакции окисления монооксидов азота и углерода в результирующем виде формально могут быть представлены как тримолекулярные. Однако эти реакции многостадийны и протекают в виде нескольких последовательных бимолекулярных реакций с участием радикалов. Реакций с молекулярностью более трех не обнаружено.

Под *частным кинетическим порядком реакции* по i -компоненту (\bar{v}_i) понимают показатель степени при его концентрации в уравнении для скорости химической реакции. В случае элементарной реакции он совпадает со стехиометрическим коэффициентом при реагенте и является целым положительным числом.

Общий кинетический порядок реакции \bar{v}_Σ – сумма частных порядков $\bar{v}_\Sigma = \sum_i \bar{v}_i$ в кинетическом уравнении реакции. Величины частных порядков реакции по компонентам \bar{v}_i определяются экспериментально и для сложных реакций могут быть целыми, дробными, положительными, отрицательными числами и равными нулю. В зависимости от общего кинетического порядка реакции \bar{v}_Σ простые реакции подразделяются на реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка.

Для *реакций нулевого порядка* общий кинетический порядок реакции $\bar{v}_\Sigma = 0$. Тогда дифференциальное уравнение $\left(v = -\frac{dC}{d\tau} \right)$ примет вид

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_0. \quad (2.1)$$

В этом случае скорость процесса – величина постоянная при неизменной температуре, не зависящая от концентрации реагирующих

веществ. Однако скорость процессов в реакциях нулевого порядка может определяться количеством катализатора или поглощенной световой энергии при фотохимических превращениях. Разделив переменные и проинтегрировав кинетическое уравнение (2.1) в пределах по времени от 0 до τ , по концентрации от C_0 до C , получим выражение для расчета текущей концентрации исходного реагента:

$$C = C_0 - k_0 \tau. \quad (2.2)$$

Размерностью k_0 (нижний индекс указывает на порядок реакции) является моль/(с · м³), т. е. она совпадает со скоростью реакции.

Кинетическая зависимость $C = f(\tau)$ представляет собой уравнение прямой с отрицательным угловым коэффициентом; C_0 – отрезок, отсекаемый на оси ординат при $\tau = 0$, а константа скорости реакции равна тангенсу угла наклона, образуемого прямой с осью абсцисс.

К реакциям первого порядка ($\bar{\nu}_\Sigma = 1$) относят многие реакции термического разложения, изомеризации, бимолекулярных превращений при избытке одного из компонентов, процесс радиоактивного распада. Кинетическое уравнение в этом случае имеет вид

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_1 C. \quad (2.3)$$

Концентрация исходного реагента в любой момент может быть рассчитана путем интегрирования уравнения (2.3):

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 \tau. \quad (2.4)$$

Константу скорости позволяет вычислить графическая зависимость $C = f(\tau)$ как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Ее размерность с⁻¹, т. е. величина, обратная времени.

Реакции второго порядка ($\bar{\nu}_\Sigma = 2$): общий второй порядок может быть суммой двух частных порядков, равных единице, либо является следствием второго порядка по одному из реагентов при нулевом частном порядке по другому реагенту:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_2 C_1 C_2 \text{ либо } v = k_2 C^2. \quad (2.5)$$

Второй порядок присущ большинству элементарных реакций горения веществ, термическому разложению бимолекулярных комплексов, взаимодействию ряда органических соединений. Интегральное кинетическое уравнение, позволяющее рассчитать концентрацию исходного реактанта во времени для второго случая (2.5), имеет вид

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \tau. \quad (2.6)$$

Как следует из (2.6), графическая зависимость $\frac{1}{C} = f(\tau)$ имеет вид прямой, угловой коэффициент которой равен константе скорости реакции k_2 . Ее размерность $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Кинетическое уравнение *реакции третьего порядка*, для которых $\bar{\nu}_\Sigma = 3$, имеет вид

$$\frac{1}{C} = -\frac{dC}{d\tau} = k_2 C_1 C_2 C_3. \quad (2.7)$$

Для случая когда $C_1 = C_2 = C_3$, выражение для скорости реакции может быть записано в виде

$$v = k_3 C^3. \quad (2.8)$$

Интегральная форма уравнения (2.8) имеет вид

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k_3 \tau. \quad (2.9)$$

Константа скорости для этой реакции может быть определена как тангенс угла наклона прямой в координатах $\frac{1}{C^2} = f(\tau)$, ее размерность – $(\text{м}^3)^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$.

Следует отметить, что в кинетические уравнения гетерогенных процессов не входят концентрации твердых и жидких реагентов, поскольку это постоянные величины и они могут быть включены в константу скорости реакции. Кинетическое уравнение в этом случае имеет вид

$$v = k C_C C_{\text{O}_2} = k' C_{\text{O}_2}. \quad (2.10)$$

Важной характеристикой процесса, позволяющей достаточно просто определить константу скорости химической реакции, является *время полупревращения* $\tau_{0,5}$, т. е. время, в течение которого концентрация исходного вещества снижается вдвое. Для реакций 0-го порядка $\tau_{0,5}$ пропорционально начальной концентрации исходного вещества:

$$\tau_{0,5} = \frac{C_0}{2k_0}.$$

Для реакций первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагента и является при $T = \text{const}$ величиной постоянной:

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_1}.$$

Значение времени полупревращения для реакций второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации реагента:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k_2 C_0},$$

а для третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации реагента:

$$\tau_{0,5} = \frac{3}{2k_3 C_0^2}.$$

Хотя существуют расчетные методы определения частных порядков реакций, точные их значения могут быть определены лишь в результате проведения комплексных кинетических исследований, что связано с многостадийностью химических превращений. В этом случае стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций не соответствуют частным кинетическим порядкам.

С позиций обратимости все реакции можно разделить на *обратимые* (двухсторонние), протекающие одновременно как в прямом, так и в обратном направлении, а также *необратимые* (односторонние), которые идут в одном направлении до практически полного исчерпывания хотя бы одного из реагентов. К необратимым

относятся реакции, один из продуктов которых удаляется из системы, например, газообразные вещества или вещества, выпадающие в осадок.

Большинство химических реакций сложные, поскольку протекают через несколько элементарных стадий и промежуточных продуктов, совокупность которых называют *механизмом реакции*. Обычно стехиометрические уравнения формально передают лишь суммарный результат процесса без учета его механизма.

Сложные реакции подразделяются на последовательные, параллельные, цепные и каталитические, а также их различные сочетания.

Последовательными называют реакции, состоящие из нескольких стадий, следующих друг за другом. Эти процессы протекают во времени последовательно. Продукт, образованный на предыдущей стадии, одновременно служит исходным веществом для следующей стадии.

В химической кинетике существует понятие *индукционного периода* $\tau_{\text{инд}}$ – это интервал времени от начала реакции до заметного роста концентрации конечного продукта.

При *параллельных реакциях* исходное вещество реагирует одновременно по нескольким направлениям. Согласно одному из основных постулатов формальной кинетики *если одновременно протекают несколько параллельных реакций, то каждая из них считается независимой от остальных, т. е. обладает своей независимой скоростью*.

Цепные реакции лежат в основе взрывных процессов, процессов полимеризации и горения газов. Для цепных реакций характерно возникновение в каждом элементарном акте химически активной частицы – свободного радикала. *Свободный радикал* – это частица, образующаяся из молекулы при разрыве одной или нескольких химических связей и обладающая одним или несколькими неспаренными электронами ($\text{H}\cdot$, $\text{H}_3\text{C}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ и др.).

Добавление специальных веществ (*ингибиторов*) может привести к сильному замедлению или даже полной остановке реакции.

Каталитические реакции протекают с участием веществ – *катализаторов*. Они значительно ускоряют процесс, однако не входят в стехиометрическое уравнение и остаются после реакции химически неизменными. Катализаторы включаются в состав промежуточного реакционного комплекса, а после реакции вновь выделяются из него. При увеличении скорости реакции под действием катализаторов (нередко в тысячи и миллионы раз) катализ называется *положительным*, при ее уменьшении – *отрицательным*. Отрицательный катализ называется *ингибированием*.

Когда в качестве катализатора выступает один из продуктов реакции, то реакция называется *автокаталитической*. Так, при гидрохимическом осаждении халькогенидов металлов катализаторами могут стать образующиеся халькогениды металлов. Причем чем меньше размер их частиц, тем сильнее они ускоряют реакцию. Этот факт необходимо учитывать в механизме гидрохимического осаждения халькогенидов металлов.

Различают *гомогенный катализ*, когда катализатор и реагирующие вещества составляют одну фазу (газовую или жидкую), и *гетерогенный катализ* – когда катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях, а каталитическая реакция идет на межфазной поверхности (обычно твердой). Важным свойством катализаторов является *избирательность* (селективность) действия, позволяющая ускорить только одну реакцию из нескольких возможных.

Механизм действия катализатора проявляется в *понижении энергии активации* процесса за счет протекания реакции через образование ряда промежуточных соединений.

2.3. Влияние температуры на скорость химических реакций. Энергия активации

Исторически известны два вида зависимости скорости реакции от температуры – правило Вант-Гоффа и более строгое уравнение Аррениуса.

В области умеренных температур для гомогенных реакций справедливо *правило Вант-Гоффа*: скорость химических реакций увеличивается в 2–4 раза с повышением температуры на 10 °С при постоянных концентрациях реагирующих веществ.

Величина $\gamma = 2\text{--}4$ называется *температурным коэффициентом скорости реакции*, или *коэффициентом Вант-Гоффа*. Если $\Delta T = 10n$, где n – целое число, то правило Вант-Гоффа запишется в виде

$$\frac{v_{(T+10n)}}{v_T} = \frac{k_{(T+10n)}}{k_T} = \gamma^n = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}.$$

Более строгая зависимость выражается *уравнением Аррениуса* для константы скорости реакции:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

или, после логарифмирования,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT},$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации реакции.

Энергия активации (E_a) – это минимальная избыточная энергия, которой должны обладать молекулы исходных веществ для протекания реакции. Единица измерения – Дж/моль.

График в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет вид прямой. Определив ее угловой коэффициент, можно найти величину энергии активации: $E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$. Типичные значения энергии активации большинства химических процессов составляют 30–180 кДж/моль.

2.4. Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции эксперимент проводят либо при одинаковых начальных концентрациях реагирующих веществ, что имеет смысл при равенстве стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, либо, чаще, при недостатке одного из реа-

гентов (так называемый *способ избыточных концентраций*). В этом случае по мере прохождения реакции изменяется только концентрация реагента, взятого в недостатке. Концентрации «избыточных» веществ остаются практически постоянными, т. е. частные порядки реакции по ним равны нулю. Исследуя изменение недостаточного реагента во времени (его кинетическую кривую), определяют частный кинетический порядок реакции по этому веществу. Затем в недостатке берут другой компонент и по нему определяют частный кинетический порядок. Такой эксперимент повторяют с каждым участником реакции. Общий кинетический порядок будет равен сумме частных кинетических порядков по отдельным компонентам.

Заметим, частный нулевой порядок по i -му компоненту легко обнаруживается по независимости скорости процесса от концентрации этого вещества и не нуждается в специальных методах определения.

Все методы вычисления порядка реакции можно разделить на две большие группы – дифференциальные и интегральные. При расчете *дифференциальным способом* используют зависимость скорости реакции от времени (кинетические кривые), а скорость процесса вычисляют методом графического дифференцирования. Наиболее распространенным дифференциальным способом является способ логарифмирования, называемый способом Вант-Гоффа, осуществляемый на практике графическим или аналитическим способом.

При проведении реакции в недостатке только i -го компонента кинетическое уравнение может быть записано $v = k' C_i^{\nu}$, где k' – константа скорости реакции, включающая все постоянные величины (стехиометрический коэффициент ν_i и постоянные концентрации других компонентов). Логарифмируя это выражение, получаем $\ln v = \ln k' + \bar{\nu}_i \ln C_i$. Зависимость представляет собой в координатах $\ln C_i$ – $\ln v$ уравнение прямой линии, тангенс угла наклона которой численно равен частному порядку $\bar{\nu}_i$, а отрезок, отсекаемый графиком на оси ординат при $\ln C_i = 0$ ($C_i = 1$ моль/л), численно равен логарифму константы скорости реакции $\ln k'$. Порядок реакции, определяемый по этому уравнению, может быть целым

или дробным. Экспериментальные точки должны находиться на прямой линии в пределах статистического разброса. Если точки не лежат на прямой, то зависимость скорости реакции от концентрации не степенная, а более сложная.

При двух значениях скорости реакции и концентрации получаем

$$\ln v_1 = \ln k' + \bar{v}_i \ln C_{i1},$$

$$\ln v_2 = \ln k' + \bar{v}_i \ln C_{i2}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, после простых преобразований приходим к аналитическому выражению для расчета частного кинетического порядка:

$$\bar{v} = \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{C_{i2}}{C_{i1}}}.$$

Основное достоинство логарифмирования – простота, основной недостаток – большая погрешность при определении скорости реакции методом графического дифференцирования.

При расчете порядка реакции *интегральным методом* используют кинетические кривые (зависимости $C = f(\tau)$ в графическом и аналитическом виде). Из интегральных способов рассмотрим метод подстановки, графический способ и способ определения времени полупревращения.

Метод подстановки: используя экспериментальные значения начальной C_0 и текущей C концентраций недостаточного реагента в разные промежутки времени τ , вычисляют значения констант скорости для реакций первого, второго и третьего порядка по уравнениям. Постоянство k в пределах статистического разброса экспериментальных данных (это возможно только при расчете по одному из уравнений) отвечает данному порядку реакции.

Графический способ: кинетические кривые спрямляют в различных координатах. При $\bar{v} = 1$ – в координатах $\tau - \ln C$; при $\bar{v} = 2$ – в координатах $\tau = \frac{1}{C}$; при $\bar{v} = 3$ – в координатах $\tau = \frac{1}{C^2}$.

По опытным данным строят график в трех типах координат, выпрямление кинетической кривой указывает на конкретный порядок реакции. Методом подстановки можно определить только целочисленные порядки.

Время полупревращения определяют по соответствующим уравнениям. Для реакции первого порядка $\tau_{0,5}$ не зависит от начальной концентрации вещества и является величиной постоянной при неизменной температуре. Для реакции второго порядка величина $\tau_{0,5}$ обратно пропорциональна начальной концентрации, а для третьего она обратно пропорциональна квадрату начальной концентрации. Проводя опыты при разных начальных концентрациях «недостаточного» реагента, аналитическим путем (обычно титрованием) определяют значения времени полупревращения и по характеру зависимости $\tau_{0,5}$ от C_0 оценивают порядок реакции (при его целочисленном значении).

2.5. Трактовка механизмов химических превращений

Существуют два основных теоретических подхода к трактовке элементарного акта химической реакции.

1. *Теория активных соударений*. В ней используются основные положения молекулярно-кинетической теории. Для того чтобы произошло химическое взаимодействие, молекулы реагирующих веществ должны столкнуться. Однако не каждое столкновение молекул приводит к реакции, а только эффективное. В реакцию вступают лишь «активные молекулы», которые имеют некоторый избыток энергии по сравнению со средним уровнем. Доля таких молекул увеличивается с повышением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса.

2. *Теория переходного состояния* предполагает, что всякая химическая реакция протекает через образование переходного состояния – промежуточного реакционного комплекса, который распадается затем на продукты данной реакции. Такой процесс энергетически более выгоден, поскольку для реализации каждого его

промежуточного этапа требуется меньшая энергия активации, чем для прямой реакции, а значит, реакционный путь через образование переходного состояния является более вероятным. Эта теория объясняет механизм протекания большего числа реакций, чем теория активных соударений.

2.6. Экспериментальное получение кинетических зависимостей и их обработка

Из реакционного сосуда периодически отбирают некоторое количество раствора – пробу. Реакцию в пробе быстро останавливают, например, охлаждают раствор или разбавляют большим количеством растворителя или сразу же добавляют какие-то реагенты для дальнейшего анализа. Проводят химический анализ и определяют количество либо исходного вещества, либо продукта.

Преимуществом такого метода получения кинетических кривых является то, что практически сразу можно получить зависимость концентрации от времени. Однако этот метод следует использовать осторожно, так как необходимо соблюдать количественные ограничения по отбору проб из реакционного сосуда, особенно для гетерогенных реакций: количество раствора, ушедшего на определение концентрации, не должно составлять более 10 % от общего объема раствора, иначе нарушится соотношение между поверхностью, на которой идет реакция, и общим объемом раствора.

Кинетическое уравнение, описывающее гетерогенный процесс в общем виде, выглядит следующим образом:

$$v = -\frac{dx}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) S \prod_{i=1}^m C_i^{n_i}, \quad (2.11)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации изучаемой реакции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; S – поверхность твердой фазы, м²; C_i – концентрация i -го компонента, моль/м³; n_i – порядок реакции по i -му компоненту; m – количество компонентов в реакционной смеси.

Гетерогенный процесс развивается на поверхности твердого тела, площадь которой учесть весьма трудно, поскольку количество ее меняется с течением времени. В качестве первого приближения для образования сульфида кадмия в условиях самопроизвольного процесса можно принять, что поверхность зародыша изменяется пропорционально объему в степени $2/3$, такое значение степени отражает зависимость поверхности раздела от объема для сферических и полусферических частиц и учитывается при наличии на кинетических кривых индукционного периода.

Определение константы скорости реакции. Типичный вид кинетических кривых для аммиачной реакционной смеси при самопроизвольном зарождении твердой фазы сульфида кадмия представлен на рис. 2.3.

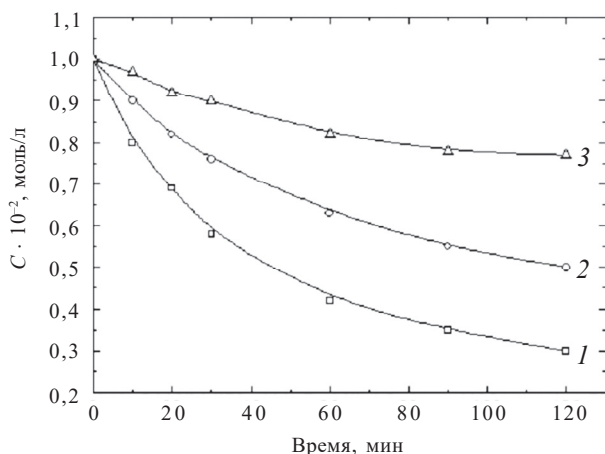


Рис. 2.3. Кинетические кривые осаждения CdS в аммиачной реакционной смеси, содержащей $[\text{CdCl}_2] = 0,01$ моль/л, $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,4$ моль/л при $[\text{NH}_4\text{OH}]$, моль/л: 2,0 (1); 3,0 (2); 4,0 (3)

Вид кривых свидетельствует об отсутствии индукционного периода, реакция начинается сразу после сливания реагентов. Обработка зависимостей в координатах $\lg C_{\text{Cd}^{2+}} = f(\tau)$ продемонстрировала первый порядок реакции по соли свинца, поэтому константы

скорости реакции осаждения сульфида кадмия рассчитывали по уравнению

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (2.12)$$

где C_0 , C – исходная концентрация соли металла и концентрация ко времени τ .

Определение энергии активации. Для изучения влияния температуры на скорость реакции необходимо провести несколько опытов при различных температурах и вычислить соответствующие значения константы скорости реакции для каждой температуры,

построить график в координатах $\ln k = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$ (рис. 2.4). Эта

зависимость обычно имеет вид прямой. Определив ее угловой коэффициент, можно найти величину энергии активации: $E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$, где R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); α – угол

наклона прямой в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

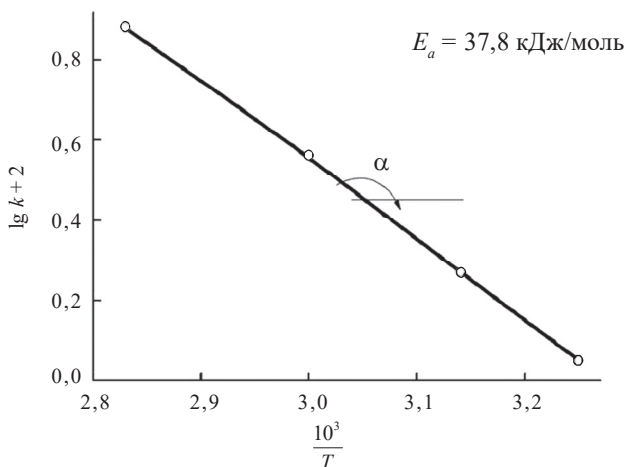


Рис. 2.4. Зависимость константы скорости реакции образования сульфида кадмия от обратной температуры

Лабораторная работа 2

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ
ТВЕРДОЙ ФАЗЫ CdS В УСЛОВИЯХ
САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ЗАРОЖДЕНИЯ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
ПРОЦЕССА**

Сульфид кадмия CdS является классическим прямозонным полупроводником A^2B^6 с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ. Интерес к нему сохраняется уже длительное время. В последние годы этот интерес заметно возрос благодаря возможному применению CdS в микроэлектронике и оптоэлектронике, в частности, в светодиодах, лазерах, фотоэлектрических преобразователях, элементах памяти и солнечных элементах. Стоит отметить, что при создании фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечного излучения на поликристаллических тонкопленочных структурах основополагающую роль играют свойства гетероперехода на границе поглощающего и буферного слоя. Известно, что оптимальным материалом буферного слоя являются широкозонные полупроводники *n*-типа. Буферный слой в ФЭП наряду с созданием надежного электрического контакта между поглощающим слоем и лицевым контактом должен обладать высоким пропусканием, чтобы не экранировать солнечное излучение. Из многообразия методов получения буферных слоев для ФЭП на основе сульфида кадмия (вакуумное испарение и конденсация в квазизамкнутом объеме, вакуумная конденсация из паровой фазы, пульверизация с последующим пиролизом) метод химического осаждения пленок тиокарбамидом из водных растворов солей кадмия наиболее перспективен. Он привлекает «мягкими» условиями получения слоев сульфида кадмия, невысокой температурой осаждения (≤ 353 К), возможностью эффективного регулирования толщины пленок и простотой изменения их состава и морфологии.

Однако, несмотря на указанные преимущества, он имеет и ряд технологических «тонкостей», что иногда затрудняет получение

качественных пленок сульфида кадмия. Учитывая, что оценка электрофизических и оптических характеристик буферного слоя ФЭП в составе структуры затруднена, необходимо обеспечить получение требуемых по свойствам и микроструктурным особенностям слоев сульфида кадмия уже на стадии гидрохимического синтеза.

Гидрохимическое осаждение пленок CdS тиокарбамидом впервые было изучено С. Г. Мокрушиным. В качестве комплексобразующего агента для кадмия используют аммиак, трилон Б, этилендиамин, цитрат натрия, аминокислоты. Однако в большинстве работ не приводятся сведения о такой важнейшей характеристике процесса осаждения сульфида кадмия, как скорость образования твердой фазы в условиях ее самопроизвольного зарождения и путях ее контролирования, которые позволили бы активно влиять на морфологию, структуру и электрофизические свойства осаждаемых пленок.

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на условия образования твердой фазы сульфида кадмия при гидрохимическом осаждении тиокарбамидом, является создаваемый в реакционной системе лигандный фон. Так, прочность образующихся комплексных форм металла и пространственной структуры лиганда влияют как на размер образующихся зародышей, так и на взаимодействие между первичными частицами CdS, что в конечном итоге определяет микроструктуру и морфологию синтезируемых пленок.

Поэтому наряду с термодинамической оценкой влияния лигандного фона на процесс гидрохимического осаждения сульфида кадмия должного внимания заслуживает и кинетический аспект в его изучении, что позволит получить представление о его протекании во времени.

Гидрохимическое осаждение халькогенидов металлов представляет собой гетерогенный автокаталитический процесс. Роль катализатора в нем выполняет фаза сульфида металла, образовавшаяся на поверхности стенок реактора, подложке или в объеме реакционной смеси. Необходимо принимать во внимание, что образование твердой фазы MeS по реакции между сульфидизатором и растворимой солью кадмия в условиях самопроизвольного зарождения

и значительных пересыщений происходит не только на поверхности подложки, но и в значительной мере в виде порошкообразного осадка в объеме реакционной смеси.

Целью настоящей работы является исследование кинетики осаждения твердой фазы сульфида кадмия CdS в условиях самопроизвольного зарождения с расчетом константы скорости реакции и определением энергии активации процесса в различных реакционных системах.

1. Экспериментальная часть

Химические реактивы

Для гидрохимического осаждения твердой фазы сульфида кадмия используются следующие химические реактивы:

- 2,0 М водный раствор кадмия хлористого, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 1,5 М водный раствор тиомочевины, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 1,0 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 5 М этилендиамин $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$, чда;
- 0,01 М ЭДТА, этилендиаминтетрауксусная кислота, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$;
- эриохром черный Т, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$;
- буферный раствор, $\text{pH} = 10$.

Лимоннокислый натрий, водный раствор аммиака и этилендиамин в реакционной смеси выполняют роль комплексообразующего агента для кадмия, а аммиак и этилендиамин – еще и щелочного агента. Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя. При использовании в качестве лиганда цитрата натрия pH реакционной смеси создают гидроксидом натрия.

2. Определение концентрации ионов кадмия

С целью получения воспроизводимых результатов при составлении реакционных смесей необходимо придерживаться строго определенного порядка сливания реагентов: к раствору соли кадмия

добавить лиганд (цитрат натрия, этилендиамин, аммиак или смесь цитрата натрия и аммиака), расчетное количество воды и тиомочевины.

Температура исходных растворов перед приготовлением реакционной смеси должна быть постоянной (293 К). Необходимость стандартизации температуры и последовательности сливания исходных растворов вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов металлов является гетерогенным; скорость его зависит от величины поверхности твердой фазы, образующейся в реакционной ванне во время опыта.

Кинетические исследования образования твердой фазы сульфида кадмия следует осуществлять в стеклянных герметичных реакторах (см. рис. 2.2) объемом реакционной смеси 150 мл. Реактор поместить в термостат ТС-ТБ-10, установить требуемую температуру, точность измерения которой составляет $\pm 0,1^\circ$. Отбор пробы в течение первых 15 мин процесса проводить через 5 мин, в дальнейшем – через 15 мин до 120 мин.

Для определения кадмия используют комплексометрическое титрование в аммиачном буферном растворе с $\text{pH} = 10$ в присутствии эриохрома черного Т, причем получается исключительно резкая точка эквивалентности.

Для определения концентрации Cd^{2+} при построении кинетических кривых использовать метод обратного трилонометрического титрования. Пробу (2 мл) реакционной смеси влить в коническую колбу объемом 100 мл, содержащую раствор трилона Б (10 мл), концентрацию которого необходимо взять в избытке по сравнению с концентрацией кадмия. Титрование проводят при постоянном значении pH среды, равном 10. Для этого в раствор трилона Б добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$). При введении пробы реакционной смеси в раствор трилона Б происходит прекращение реакции образования сульфида кадмия за счет образования трилонатного комплекса кадмия, константа нестойкости которого ($\text{p}k = 16,59$) много меньше констант нестойкости цитратных, этилендиаминовых и аммиачных комплексов, а также вслед-

ствие разбавления пробы. Затем избыточный трилон Б оттитровывают раствором сульфата цинка в присутствии эриохрома черного Т ($C_{20}H_{12}N_3O_7Na$), используемого в качестве индикатора. Получается исключительно резкая точка эквивалентности с переходом синего цвета раствора в фиолетовый. По количеству трилона Б, не прореагировавшего с сульфатом цинка, определяют концентрацию кадмия в реакционной смеси:

$$C_{Cd^{2+}} = \frac{C_{TrB} V_{TrB} - C_{ZnSO_4} V_{ZnSO_4}}{V_{пробы}},$$

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.

Выполняемые задания

Кинетические закономерности осаждения сульфида кадмия проводить в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы.

I. Определение константы скорости гидрохимического осаждения твердой фазы CdS тиомочевинной проводить в термостатических условиях при 353 К в течение 120 мин в четырех рецептурных вариантах, моль/л:

1. $[CdCl_2] = 0,1$; $[Na_3Cit] = 0,6$; $[CSN_2H_4] = 0,15$ (цитратная).
2. $[CdCl_2] = 0,1$; $[En] = 0,6$; $[CSN_2H_4] = 0,58$ (этилендиаминовая).
3. $[CdCl_2] = 0,1$; $[NH_4OH] = 4,0$; $[CSN_2H_4] = 0,58$ (аммиачная).
4. $[CdCl_2] = 0,1$; $[Na_3Cit] = 0,34$; $[NH_4OH] = 4,0$; $[CSN_2H_4] = 0,59$ (цитратно-аммиачная). Результаты титрования внести в табл. 2.1.

После этого построить зависимости изменения концентрации соли кадмия от продолжительности процесса $C_{CdCl_2} = f(\tau)$, т. е. кинетические кривые. Рассчитать константы скорости реакции образования твердой фазы сульфида кадмия по уравнению первого порядка и занести их значения в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1

Результаты эксперимента по осаждению сульфида кадмия

τ , мин	5	10	15	30	45	60	75	90	120
V_{ZnSO_4} , мл									
C_{CdCl_2} , моль/л									
k , с^{-1}									

II. Определение энергии активации и предэкспоненты для реакции гидрохимического осаждения твердой фазы CdS тиомочевинной проводить в аммиачной или этилендиаминной системах в интервале температур 313–353 К в течение 120 мин в двух рецептурных вариантах, моль/л:

1. $[\text{CdCl}_2] = 0,1$; $[\text{En}] = 0,6$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,58$ (этилендиаминовая).

2. $[\text{CdCl}_2] = 0,1$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,58$ (аммиачная).

Результаты измерений занести в табл. 2.2.

Т а б л и ц а 2.2

**Результаты эксперимента по осаждению сульфида кадмия
в зависимости от температуры**

T , К	313	323	333	343	353
$10^3/T$, К^{-1}					
k , с^{-1}					
$\ln k$					

Для изучения влияния температуры на скорость реакции необходимо провести несколько опытов при температурах 313, 323, 333, 343, 353 К и вычислить соответствующие значения константы скорости реакции для каждой температуры.

Результаты свести в таблицу и построить график в координатах $\ln k = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$. Эта зависимость обычно имеет вид прямой.

Определив угловой коэффициент прямой, можно найти величину энергии активации: $E_a = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$, где R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); α – угол наклона прямой в координатах $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Требования к оформлению отчета

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- результатов расчетов с представлением их в графической форме;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость. В теоретической части описываются основные положения химической кинетики, приводятся расчет константы скорости реакции и определение энергии активации процесса образования сульфида кадмия.

Расчеты по указанному заданию выполняются с оформлением их результатов в виде графических зависимостей $C_{\text{CdCl}_2} = f(\tau)$ или $\ln k = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$. Необходимо привести примеры расчетов для одного-двух выбранных значений константы скорости реакции k либо энергии активации E_a .

Выводы по работе должны содержать краткую формулировку наиболее существенных результатов; указать и пояснить, в каком режиме протекает процесс образования твердой фазы.

Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и снабжены содержательными заголовками и подписями.

Контрольные вопросы

1. Чем занимается химическая кинетика?
2. Какие способы используют для проведения химических реакций?
3. Чем отличается статический способ от динамического?
4. Какой способ используется для изучения кинетики образования твердой фазы сульфида кадмия?
5. Дайте определение скорости реакции.
6. Запишите выражение для скорости химической реакции в растворе.
7. Дайте определение кинетической кривой.
8. Как определить порядок реакции по компоненту?
9. Что такое константа скорости? Какова ее размерность?
10. Реакции нулевого, первого и второго порядка.
11. Как определить константу скорости реакции первого порядка?
12. Дайте определение энергии активации процесса. Как можно определить энергии активации процесса?

Лабораторная работа 3

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ
ТВЕРДОЙ ФАЗЫ PbS В УСЛОВИЯХ
КОНТРОЛИРОВАНИЯ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
ПРОЦЕССА**

Сульфид свинца PbS – известный полупроводник A^4B^6 с фото-чувствительностью в видимой и инфракрасной областях спектра 400–3000 нм. Его формульная масса составляет $239,26 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, плотность $7,61 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Сульфид свинца кристаллизуется в кубической решетке B1 (NaCl) с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Постоянная решетки равна, по разным данным, 0,594, 0,5936, 0,5929 нм. В этой элементарной ячейке любой атом свинца находится в ближайшем октаэдрическом окружении шести атомов серы, а любой атом серы – в таком же окружении шести атомов Pb. Без доступа воздуха сульфид PbS плавится при 1119°C , а в присутствии кислорода окисляется в зависимости от температуры с образованием PbSO_4 , PbSO_3 , PbO , $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$.

Тип химической связи между ионами в решетке сульфида свинца представляет собой комбинацию ковалентного и ионного взаимодействия с небольшой долей металлической связи. Металлизация связи, проявляющаяся в уменьшении ширины запрещенной зоны по сравнению с типичными веществами с ковалентно-ионной связью, способствует стабилизации кубической структуры NaCl. Точные сведения о величине ионной составляющей в сульфиде свинца отсутствуют. По приближенной оценке, основанной на величинах электроотрицательностей свинца и серы, вклад ионной составляющей равен $\sim 20\%$. Преобладание ковалентной связи подтверждается результатами исследований механизма рассеяния носителей в PbS, которое осуществляется главным образом на акустических, а не на оптических фононах.

Валентные электроны в сульфиде свинца образуют структурные конфигурации $d^{10}s^2p^2$ для свинца и s^2p^4 для серы.

Исследование фазовых диаграмм системы Pb–S показало, что сульфид свинца, имеющий максимальную температуру плавления, по составу не совпадает со стехиометрическим PbS, а соответствует содержанию 49,97 ат. % S, т. е. имеет место некоторый дефицит по сере (или обогащение по свинцу). Из-за избытка атомов Pb нелегированный сульфид свинца имеет *n*-тип проводимости.

Ширина запрещенной зоны при 300 К колеблется от 0,37 до 0,41 эВ, имея аномальную температурную зависимость по сравнению с большинством полупроводниковых материалов, у которых она с понижением температуры увеличивается; температурный коэффициент ширины запрещенной зоны PbS равен $-4,0 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$.

Донорное действие на сульфид свинца оказывают галогены, а также элементы V группы (Bi, Sb), которые создают концентрацию носителей до $(1-2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Основными акцепторными примесями, способными создавать концентрацию дырок до $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, являются Na, Li, Tl, Ag. Избыток атомов серы, селена, кислорода приводит к устойчивой проводимости *p*-типа при значительно меньшей концентрации носителей.

Впервые пленка сульфида свинца из водного раствора, содержащего соль виннокислого свинца, щелочь и тиомочевину, была получена Дж. Э. Рейнольдсом в 1884 г. В последующем условия проведения этого процесса видоизменялись, виннокислый свинец заменялся на азотнокислый, затем уксуснокислый. Большое распространение получило использование в качестве комплексообразующего агента для свинца OH^- -иона.

До настоящего времени сульфид свинца остается одним из важнейших материалов оптоэлектроники и сенсорной техники. Его свойства можно изменять в довольно широком диапазоне в зависимости от условий получения и состава реакционной смеси. Еще более расширяет эти возможности использование PbS как базового соединения при получении твердых растворов замещения. Для их целенаправленного получения необходимы кинетические исследования гидрохимического синтеза пленок индивидуального сульфида свинца.

1. Кинетические особенности осаждения сульфида свинца

Первой работой, посвященной изучению кинетики осаждения сульфидов металлов, является публикация М. К. Норра. Он впервые привел экспериментальные результаты, доказывающие автокаталитический характер процесса образования сульфида свинца из щелочных растворов с помощью тиомочевины. Роль катализатора, по мнению Норра, выполняет продукт реакции – сульфид свинца. Основанием для такого заключения явились *S*-образный вид кинетических кривых и прямая пропорциональность скорости процесса величине поверхности твердой фазы PbS, вводимой в реакционную смесь. Исследования образования сульфидов кадмия, серебра, свинца, проведенные на кафедре физической химии Уральского государственного технического университета (УГТУ-УПИ), подтвердили автокаталитический характер процесса.

При изучении гетерогенных каталитических процессов необходимо учитывать специфический характер явлений, происходящих на границе раздела фаз. Поэтому для выяснения механизма гетерогенного процесса требуется сочетание кинетических исследований с изучением адсорбционных явлений и кинетики адсорбции. На основании кинетических закономерностей можно интерпретировать экспериментальные результаты путем описания процесса в виде математического уравнения с формальными кинетическими порядками по каждому реагенту и высказать предположения о механизме реакции. Кинетическое уравнение для скорости гетерогенного процесса, с помощью которого может быть описано образование сульфида свинца, можно представить в общем виде согласно (2.11).

Основная задача кинетических исследований заключается в выявлении роли и вклада каждого компонента реакционной смеси в скорость процесса, определении влияния температуры, площади межфазной поверхности. Для этого необходимо нахождение энергии активации и частных порядков реакции образования сульфида металла по всем реагентам, участвующим в процессе. Итогом

исследований является составление формально-кинетических уравнений для скоростей осаждения PbS приведенного выше вида.

Поскольку процесс осаждения сульфида свинца тиомочевой является гетерогенным и каталитическим, то величина поверхности PbS, образующегося в объеме раствора, – один из определяющих факторов. Число зарождающихся частиц сульфида свинца в первоначально гомогенной системе и их поверхность будут различными в зависимости от температуры, начальных концентраций реагентов, а следовательно, от пересыщений, возникающих в системе относительно PbS. Справедливость этого высказывания подтверждается экспериментом: увеличение pH и уменьшение концентрации тиомочевина, т. е. увеличение пересыщения по сульфиду свинца, приводит к росту зарождающихся частиц в реакционной смеси, которые в дальнейшем подвергаются коагуляции и седиментации. Оценить величину поверхности твердой фазы и учесть ее влияние на скорость процесса можно, если обеспечить постоянство поверхности сульфида свинца в ходе опыта. Это удастся путем введения в реакционную смесь специальной навески классифицированного стеклянного порошка, покрытого сульфидом свинца. Такой прием позволяет практически полностью исключить самопроизвольное зарождение твердой фазы в объеме раствора и локализовать процесс на поверхности сульфида, введенного в реакционную смесь. Увеличение поверхности за счет отложения новых порций сульфида на частичках стеклянного порошка, размер которых 60–100 мкм, будет незначительным, поэтому каталитическая поверхность в ходе опыта сохраняется практически постоянной.

Поддержание частиц стеклянного порошка во взвешенном состоянии обеспечивают проведением опытов в специальном сосуде, скорость переворачивания которого составляла 10–11 об · мин⁻¹. Перед каждым опытом стенки реакционного сосуда и стеклянного порошка покрывали пленкой сульфида свинца из одного и того же состава. В опытах необходимо использовать порошок со средним размером частиц 80 мкм. Форму частиц порошка принимают сферической. Площадь каталитической поверхности, находящейся в контакте с раствором, складывается из поверхности стенок реактора

$S_p = 0,0167 \text{ м}^2$, поверхности стеклянного порошка $S_{\text{ст. пор}} = 0,0305 \text{ м}^2/\text{г}$.
Для расчета удельной массовой поверхности порошка плотность стекла принималась равной $2,45 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{г}$.

2. Экспериментальная часть

Химические реактивы

Для гидрохимического осаждения твердой фазы сульфида свинца используются следующие химические реактивы:

- тригидрат ацетат свинца, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, осч;
- дигидрат цитрат натрия, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чда;
- этилендиамин, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 99 % водный раствор, чда;
- аммиак, 25 % водный раствор, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хч;
- гидроксид калия, KOH , хч;
- тиокарбамид, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, чда;
- 0,01 М ЭДТА, этилендиаминтетрауксусная кислота, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$;
- эриохром черный Т, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$;
- буферный раствор, $\text{pH} = 10$.

Лимоннокислый натрий в реакционной смеси выполняет роль комплексообразующего агента для свинца, а водный раствор аммиака – щелочного агента. Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя.

3. Определение концентрации ионов свинца

С целью получения воспроизводимых результатов при составлении реакционных смесей необходимо придерживаться строго определенного порядка сливания реагентов: к раствору соли свинца добавить лиганд (цитрат натрия), этилендиамин или смесь цитрата натрия и аммиака), расчетное количество водного раствора аммиака, воды и тиомочевины.

Температура исходных растворов перед приготовлением реакционной смеси должна быть постоянной (293 К). Необходимость

стандартизации температуры и последовательности сливания исходных растворов вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов металлов является гетерогенным, скорость его зависит от величины поверхности твердой фазы, образующейся в реакционной ванне во время опыта.

Кинетические исследования образования твердой фазы сульфида кадмия следует осуществлять в стеклянных герметичных реакторах (см. рис. 2.2) объемом реакционной смеси 150 мл. Реактор поместить в термостат ТС-ТБ-10, установить требуемую температуру, точность измерения которой составляет $\pm 0,1^\circ$. Отбор пробы в течение первых 15 мин процесса проводить через 5 мин, в дальнейшем через 15 мин до 90 мин.

Для определения концентрации ионов свинца используют комплексометрическое титрование в аммиачном буферном растворе с рН в присутствии эриохром черного Т, причем получается исключительно резкая точка эквивалентности.

Для определения концентрации Pb^{2+} при построении кинетических кривых использовать метод обратного трилонометрического титрования. Пробу (2 мл) реакционной смеси влить в коническую колбу объемом 100 мл, содержащую раствор трилона Б (10 мл), концентрацию которого необходимо взять в избытке по сравнению с концентрацией ионов свинца. Титрование проводят при постоянном значении рН среды, равном 10. Для этого в раствор трилона Б добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора ($NH_4Cl + NH_4OH$). При введении пробы реакционной смеси в раствор трилона Б происходит прекращение реакции образования сульфида свинца за счет образования трилонатного комплекса свинца, константа нестойкости которого ($pK = 18,04$) много меньше констант нестойкости цитратных, этилендиаминовых и аммиачных комплексов, а также вследствие разбавления пробы. Затем избыточный трилон Б оттитровывают раствором сульфата цинка в присутствии эриохрома черного Т ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$), используемого в качестве индикатора. Получается исключительно резкая точка эквивалентности синего цвета в фиолетовый. По количеству трилона Б, не прореагировав-

шего с сульфатом цинка, определяют концентрацию ионов свинца $C_{\text{Pb}^{2+}}$ в реакционной смеси:

$$C_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{ТрБ}} V_{\text{ТрБ}} - C_{\text{ZnSO}_4} V_{\text{ZnSO}_4}}{V_{\text{пробы}}},$$

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

Результаты титрования занести в таблицу. После этого строят кинетические кривые изменения концентрации соли свинца во времени (рис. 2.5). Расчет константы скорости реакции образования сульфида свинца проводят по уравнению первого порядка

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x},$$

где x и x_{∞} – количество соли свинца, превратившейся в сульфид в момент времени τ и во время достижения равновесия.

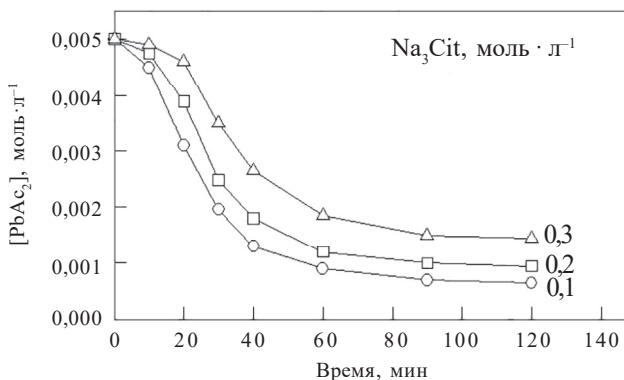


Рис. 2.5. Кинетические кривые осаждения PbS при 293 К, полученные в условиях контролируемой площади поверхности твердой фазы из реакционной смеси (моль · л⁻¹): $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,4$ при варьировании $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,1\text{--}0,3$. Площадь поверхности стеклянного порошка, покрытого PbS, составила $1,869 \text{ м}^2 \cdot \text{л}^{-1}$

На рис. 2.6 представлена зависимость константы скорости реакции осаждения PbS от площади поверхности контролируемой твердой фазы. Пропорциональная зависимость подтверждает вывод об автокаталитическом характере процесса осаждения сульфида свинца, катализатором которого выступает собственная поверхность.

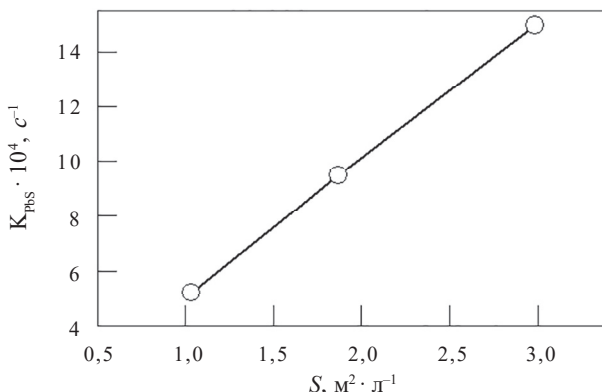


Рис. 2.6. Зависимость скорости реакции осаждения сульфида свинца при температуре 293 К из реакционной смеси ($[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,3$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,4$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) от площади поверхности стеклянного порошка, покрытого PbS

Выполняемые задания

Кинетические закономерности осаждения сульфида свинца проводить в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы.

I. Определение константы скорости гидрохимического осаждения твердой фазы PbS тиомочевинной осуществлять в термостатических условиях при 293 К в течение 120 мин в четырех рецептурных вариантах, моль/л:

1. $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,3$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,4$;
2. $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,3$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,4$;
3. $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,3$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,4$;
4. $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,4$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,4$.

Использовать площадь поверхности стеклянного порошка, покрытого PbS, равную $1,869 \text{ м}^2 \cdot \text{л}^{-1}$.

Результаты титрования занести в табл. 2.1.

Строят зависимости изменения концентрации соли свинца от продолжительности процесса $C_{\text{PbAc}_2} = f(\tau)$, т. е. кинетические кривые. Рассчитывают константы скорости реакции образования твердой фазы сульфида свинца и заносят их значения в табл. 2.1.

II. Определение энергии активации и предэкспоненты для реакции гидрохимического осаждения твердой фазы PbS тиомочевой проводят в аммиачной или этилендиаминной системах в интервале температур 293–333 К в течение 120 мин в двух рецептурных вариантах, моль/л:

1. $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,3$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 5,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,4$;
2. $[\text{PbAc}_2] = 0,005$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,4$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,4$.

Результаты измерений заносят в табл. 2.3.

Т а б л и ц а 2.3

**Результаты эксперимента по осаждению сульфида свинца
в зависимости от температуры**

T, K	293	303	313	323	333
$10^3/T, \text{K}^{-1}$					
$k, \text{с}^{-1}$					
$\ln k$					

Результаты свести в таблицу и построить график в координатах $\ln k = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$. Эта зависимость обычно имеет вид прямой. Определив угловой коэффициент прямой, можно найти величину энергии активации: $E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha$, где R – газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; α – угол наклона прямой в координатах $\ln k = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$.

Требования к оформлению отчета

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- результатов расчетов с представлением их в графической форме;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость. В теоретической части описываются основные положения кинетики химической реакции, приводятся расчет константы скорости реакции в условиях контролирования площади поверхности и определение энергии активации процесса образования сульфида свинца. Приводится краткий вывод соответствующих уравнений.

Расчеты по указанному заданию выполняются с оформлением их результатов в виде графических зависимостей $C_{\text{PbAc}_2} = f(\tau)$ или $\ln k = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$. Необходимо привести примеры расчетов для одного-двух выбранных значений константы скорости реакции k либо энергии активации E_a .

Выводы по работе должны содержать краткую формулировку наиболее существенных результатов, характеризовать кинетические особенности процесса образования PbS из аммиачно-цитратной системы в условиях контролируемой площади поверхности твердой фазы.

Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и снабжены содержательными заголовками и подписями.

Контрольные вопросы

1. Чем отличается гомогенная реакция от гетерогенной? Запишите уравнение скорости реакции гомогенной и гетерогенной реакций.

2. Чем отличаются процессы образования халькогенидов металлов, протекающие в условиях самопроизвольного зарождения и контролируемой площади поверхности твердой фазы?

3. Как определяют площадь поверхности стеклянного порошка, используемого для исследования кинетических закономерностей образования халькогенидов металлов?

4. Какая зависимость свидетельствует об автокаталитическом характере процесса осаждения сульфида свинца? Что является катализатором этого процесса?

5. Что называют скоростью химической реакции?

6. В чем заключается физический смысл константы скорости реакции?

7. Что представляет собой кинетическое уравнение? Почему говорят о формально-кинетическом уравнении?

8. Какова размерность константы скорости химической реакции?

9. Что понимают под порядком химической реакции?

10. Есть ли разница между порядком и молекулярностью реакции? Если есть, то в чем она заключается?

11. Что называют энергией активации?

12. Какие теоретические подходы существуют к объяснению элементарного акта химической реакции?

Глава 3

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1. Формирование пленок халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении

Процессы осаждения пленок халькогенидов металлов в водных растворах изучаются давно, предложено немало их механизмов и теоретических описаний. Пер Смит изучил механизм гидрохимического осаждения применительно к росту пленок PbS. Рассматривая процесс их образования на стекле, он предположил, что образующиеся при щелочном гидролизе сульфид-ионы вступают в реакцию с поверхностью стекла, содержащего в своем составе элементы, дающие с S^{2-} химические соединения, способствуют образованию пленок, в то время как на боросиликатных подложках их образование затруднено.

Более подробно процесс образования пленок рассматривался Г. Брюкманном и Х. Пиком, работы которых дали два основных направления в трактовке механизма образования тонкопленочных структур при гидрохимическом осаждении. Брюкманн и ряд других исследователей пришли к выводу, что формирование пленок происходит за счет роста зародышей, образующихся на границе раздела фаз подложка – раствор. При этом они полагали, что образующийся сульфид металла в результате распада тиомочевинного комплексного соединения (ТКС) адсорбируется на поверхности подложки, где и образует критический зародыш.

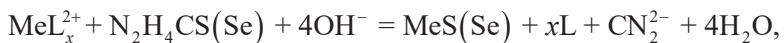
Согласно Пику разложение ТКС происходит в объеме раствора, где образуются коллоидные частицы сульфида металла, а рост пленки происходит за счет их адсорбции и агрегации.

И по сей день образование пленок из растворов и их рост рассматриваются в рамках двух приведенных выше механизмов, однако так и не получивших веских подтверждений, – ионно-молекулярного и адсорбционно-агрегативного. Их противопоставление связано, на наш взгляд, с большим разнообразием факторов, влияющих на процесс гидрохимического осаждения. Вероятно, при росте халькогенидных пленок не исключено проявление любого из приведенных механизмов, а выводы исследователей часто основывались на проявлении того или иного из них в создаваемых условиях.

Процесс гидрохимического синтеза халькогенидов металлов сопровождается образованием в растворе коллоидных форм сульфидов, гидроксидов металлов, а также некоторых других малорастворимых соединений. Агрегативная составляющая в их поведении в ряде случаев может играть определяющую роль в формировании твердой фазы. Однако в известных классических моделях кристаллообразования, развитых В. Косселем, И. Н. Странски, Х. Франком, М. Н. Фольмером, исследовавшими процесс в условиях, близких к равновесным, практически никак не учитываются роль и состав среды, не объясняются значительные различия в экспериментальных данных по фазообразованию в реакционных смесях.

Труднообъяснимыми с позиций указанных моделей являются также результаты экспериментальных исследований, отражающие очень высокие скорости превращения солей металлов в кристаллические халькогениды при установленной незначительной скорости разложения халькогенизатора, выявленные особенности морфологии пленок, образование пересыщенных по замещающему компоненту твердых растворов, влияние анионного фона реакционной смеси на кинетику образования халькогенида металла и т. д.

Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов проводится из реакционной смеси, содержащей соль металла, щелочь, тиомочевину и комплексообразующий агент. Введение последнего значительно замедляет процесс синтеза, обеспечивая образование и рост пленки. В основе синтеза лежит химическая реакция



где MeL_x^{2+} – комплексный ион металла.

При получении твердых растворов замещения реакционная смесь содержит соли двух образующих их металлов, а также различные лиганды, участвующие в комплексообразовании. Для обеспечения требуемых фотоэлектрических свойств пленок либо регулирования скорости процесса в реакционную смесь могут быть введены добавки других веществ. В качестве щелочи используются едкий натр, едкое кали, водный раствор аммиака или этилендиамин.

Синтез проводится в термостатированных условиях при 298–363 К в течение 30–180 мин. Пленка осаждается на специально подготовленную поверхность из стекла, ситалла, кварца, окисленного кремния.

Процесс образования сульфидов металлов представляет собой совокупность гетерогенных топохимических реакций, имеющих автокаталитическую природу. Относительно его механизма в настоящее время нет единой точки зрения. Образование твердого раствора при этом сопровождается конкурирующими реакциями формирования индивидуальных сульфидов и различными коллоидно-химическими эффектами.

3.2. Взаимодействие тиомочевины с солями металлов

Химизм реакции взаимодействия тиомочевины с солями металлов до сих пор до конца не ясен. Существующие представления о механизме этой реакции на примере сульфида свинца сводятся к следующим основным утверждениям:

1. Сульфид свинца образуется в результате формирования и последующего распада тиомочевинного комплекса свинца, в котором существует координационная связь металла через атом серы.

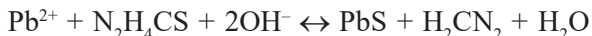
Следствием этого механизма является невозможность получения сульфидов металлов, склонных к образованию прочных гидроксокомплексов, так как они не образуют комплексных соединений с тиомочевинной.

2. Синтез сульфида свинца осуществляется за счет образования координационного соединения тиомочевины с молекулой гидро-

оксида свинца и его последующего распада на сульфид свинца, цианамид и воду:



М. К. Норр, фактически исходя из этого механизма, экспериментально доказал справедливость приведенного ниже стехиометрического уравнения:



3. Образование сульфида свинца есть результат взаимодействия ионов Pb^{2+} с сульфид-ионами, которые накапливаются в растворе при щелочном гидролизе тиомочевина. На основе этого механизма Г. А. Китаевым разработан и успешно используется расчетный метод определения условий образования твердой фазы сульфидов металлов. При этом был экспериментально доказан обратимый характер разложения тиомочевина на сероводород и цианамид.

Однако проявление приведенных механизмов и их вклад в конечный результат определяются конкретным составом реакционной смеси и условиями проведения процесса.

Для тиомочевина известны две таутомерные формы, одна из которых проявляется при взаимодействии с кислотами, а другая – с основаниями. Тиомочевина легко образует комплексные соединения с ионами металлов с координацией через атом серы. Возможно участие тиомочевина в окислительно-восстановительных реакциях с компонентами реакционной смеси, а также в адсорбционных процессах на межфазных границах. Тиомочевина является достаточно активным комплексообразующим агентом. Практически все исследователи склоняются к тому, что образование комплексных соединений тиомочевина с ионами металлов происходит за счет связи металл–сера.

Именно степень устойчивости тиомочевинных комплексов металлов, по мнению некоторых исследователей, характеризует потенциальную возможность образования их сульфидов. Сравнение значений показателей констант нестойкости ($pK_{\text{н}}$) образующихся комплексов тиомочевина–металл с показателями производений

растворимости сульфидов (рПР) позволяют видеть, что чем выше устойчивость комплекса, тем ниже произведение растворимости сульфида соответствующего металла (табл. 3.1).

На разложение тиомочевины сильное влияние оказывают рН среды и температура. Ионы, образующие прочные комплексы с тиомочевинной (Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}), реагируют с ней с высокой скоростью уже при сравнительно низких значениях рН. Металлы, образующие слабые комплексы (Pb^{2+} , Zn^{2+}), осаждаются при значительном повышении концентрации ионов гидроксидов в растворе, а ионы металлов, не дающие комплексов с тиомочевинной (Ni^{2+} , Co^{2+}), образуют сульфиды только в сильнощелочных средах и при повышенной температуре $> 353 \text{ K}$. Таким образом, с уменьшением константы устойчивости комплексов металл–тиомочевина необходимым условием образования сульфида является повышение щелочности раствора.

Т а б л и ц а 3.1

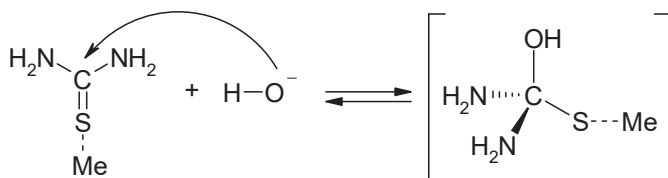
Показатели констант нестойкости комплексных соединений ионов металлов с тиомочевинной, показатели произведения растворимости сульфидов и рН начала их осаждения

Катион	Образующийся комплекс	pK_n	pP_{MeS}	pH_n
Hg^{2+}	Hg(TM)_4^{2+}	27,96	52,4	3,0
Ag^+	Ag(TM)_3^+	13,14	49,2	3,0
Cu^{2+}	Cu(TM)_3^{2+}	12,82	35,2	5,0
Cd^{2+}	Cd(TM)_3^{2+}	2,92	26,1	6,2
Pb^{2+}	Pb(TM)_3^{2+}	1,77	26,6	6,8
Zn^{2+}	Zn(TM)_3^{2+}	0,73	23,8	13,0

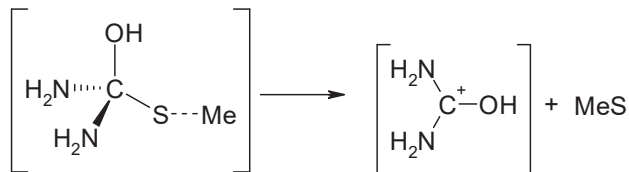
С практической точки зрения наибольший интерес представляют условия получения следующих сульфидов металлов: PbS , CdS , ZnS , CuS , Ag_2S , Cu_2S . Из анализа литературы и экспериментальных данных следует, что их гидрохимический синтез, как правило, охватывает температурный интервал $298\text{--}363 \text{ K}$ и область $pH = 9,0\text{--}13,5$.

Было установлено, что присоединение OH^- -иона к тиокарбонильному атому углерода повышает реакционную способность тиомочевины. Это происходит за счет перераспределения электронной плотности в молекуле $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ с увеличением ее на атоме серы. Одновременно происходит ослабление связи $\text{C}=\text{S}$. То есть активированная молекула тиомочевины будет отличаться большей реакционной способностью по отношению к металлам, способным образовывать устойчивые сульфиды. Активации тиомочевины способствует также присоединение к ней других анионов, однако в меньшей степени. При этом большое значение имеет величина нуклеофильности аниона. В результате за счет облегчения отщепления серы повышается возможность образования сульфида металла путем упрочнения возникающих донорно-акцепторных связей Me-S с переходом их в валентные.

Таким образом, можно предположить следующий механизм реакции образования сульфида металла в щелочной среде. Сначала происходит атака гидроксил-иона по атому углерода, в результате чего нарушается π -система центрального фрагмента тиомочевины, т. е. расстраивается плоская координация структуры молекулы и образуется sp^3 гибридизованный атом углерода, характеризующийся тетраэдрической координацией:



Такое состояние является крайне неустойчивым, в результате чего данный промежуточный комплекс легко разрушается, не успев превратиться в мочевины.



Рассмотрение механизма зарождения и последующего роста пленок сульфидов металлов необходимо начинать с выявления форм нахождения металла в реакционной смеси с учетом возможности его комплексообразования с тиомочевинной и анализа состава реакционной смеси. Исходя из особенностей поведения, металлы удобно разделить на элементы, образующие различные по прочности комплексы с тиомочевинной, а также способные образовывать в реакционной смеси гидроксиды (свинец, кадмий, цинк) и фактически не образующие таковые в рабочем диапазоне pH (серебро, медь). Указанные различия в поведении отражаются как на скорости превращения соли металла в сульфид, так и на механизме зарождения твердой фазы.

3.3. Зарождение пленок халькогенидов металлов

Зарождение пленки сульфида металла может происходить как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму и зависит от физико-химической природы элементов и условий, создающихся в реакционной смеси. Вклад того или иного механизма в значительной мере определяется способностью металла к образованию устойчивых гидроокисных фаз. Поэтому проявление и развитие процесса зарождения сульфида будет отличаться, например, у таких металлов, как свинец и серебро. Если в первом случае нельзя не учитывать активную роль в зародышеобразовании коллоидной гидроокиси свинца или его основных солей, то во втором, из-за низкой устойчивости AgOH в рабочем диапазоне pH и трудностей ее образования в присутствии тиомочевины, роль гидроксида серебра сводится к минимуму. Это непосредственно отразится на всем последующем механизме формирования пленки.

Результаты анализов на содержание в реакционных смесях растворимых форм металлов показали, что в зависимости от pH и концентрации комплексообразующих агентов их доля составляет 80–90 %. Следовательно, количество коллоидных форм соединений свинца и кадмия в реакционных смесях, используемых для получения пленок сульфидов этих металлов, находится в пределах 10–20 %.

Хорошо известно, что по сравнению с объемом раствора процесс зарождения новой фазы энергетически более выгоден на межфазной границе, в качестве которой выступает гидрофильная поверхность подложки из стекла, кварца, ситалла, окисленного кремния. Благодаря своей оксидно-силикатной природе она характеризуется высокой гидрофильностью и адсорбционной активностью по отношению к гидроксил-иону. Это способствует тому, что их поверхность в растворах, содержащих гидролизированные соли металлов, практически всегда покрыта моно- или полимолекулярным слоем гидроксидов. Особенно это характерно для металлов, образующих достаточно прочные гидроксокомплексы, – свинца, кадмия, олова, цинка, ртути. Важно, что формирование слоя гидроокиси металла на подложке может происходить и за счет объема раствора путем адсорбции из него коллоидных гидроксочастиц с последующей их поверхностной коагуляцией по Мокрушину. Способствует коагуляции положительный заряд золь большинства гидроксидов металлов, нейтрализация которого на границе раздела фаз обеспечивается адсорбированными на ней OH^- и другими отрицательно заряженными ионами. То есть образующаяся на поверхности гидроксофаза металла формирует центры зарождения, снижая пересыщение по сульфиду металла.

Имеющиеся экспериментальные данные убеждают в том, что при несоблюдении условий образования в системе фазы гидроокиси металла зарождение пленки сульфида на неактивированной поверхности подложки значительно затруднено либо практически исключается.

Процесс зародышеобразования сульфидной фазы металла, имеющей заметно различающуюся с ней область образования гидроксида, например для серебра и меди (I), будет иным. В этом случае процесс зарождения пленки имеет гомогенный характер и требует дополнительных условий. Для его осуществления необходимо либо обеспечение адсорбции частиц сульфида металла подложкой из объема раствора, в котором создается высокая степень пересыщения, либо проведение предварительной активации поверхности подложки в растворах солей металлов с выраженной способностью

к гидролизу (олово, палладий) с образованием активного «чужого» гидроокисного слоя.

При проведении процесса осаждения Ag_2S без активации подложки пленка визуально обнаруживается только через некоторое время после того, как начинается образование сульфида серебра в объеме реакционной смеси. Подобные условия создаются и при осаждении пленок Cu_2S .

Известно, что наличие неподеленных пар электронов у атомов серы и азота в тиомочевине способствует ее высокой адсорбционной активности по отношению как к металлическим, так и к гидроксидсодержащим поверхностям. Это обуславливает взаимодействие полярных групп тиомочевины с ионами OH^- . Адсорбция тиомочевины коллоидными частицами гидроксида металла будет приводить к сульфидизации последних как в объеме раствора, так и на подложке за счет установления координационных связей металл – сера и перехода их в валентную форму. Таким образом происходит образование монослоя сульфида металла на поверхности гидроксидной фазы.

Следовательно, в так называемой гидроокисной схеме зарождения пленки сульфида металла могут быть выделены следующие стадии:

- формирование на подложке слоя гидроокиси металла за счет адсорбции и коагуляции ее коллоидных частиц;
- адсорбция тиомочевины слоем гидроокиси или гидроксидсодержащими фазами металла за счет образования координационной связи металл–сера или образования водородных связей между предварительно адсорбированными OH^- -ионами и полярными группами тиомочевины;
- укрепление донорно-акцепторной связи Me-S в поверхностных комплексах металл–тиомочевина с переходом ее в валентную;
- распад поверхностных комплексов с образованием фазы сульфида металла.

Таким образом, частицы гидроокиси металла выполняют роль не только активатора поверхности, снижая энергетический барьер зарождения пленки, но и являются центрами кристаллизации

сульфида металла. При этом их вторая роль распространяется также и на объем раствора.

После сульфидизации поверхностного слоя гидроокиси на подложке, а равно частиц гидроокиси металла в объеме раствора, формирование сульфидной фазы в системе продолжается, как правило, со значительно большей скоростью. Реакция приобретает автокаталитический характер. Можно предположить, что автокаталитический характер реакции является следствием изменения условий в системе и, следовательно, механизма формирования пленки сульфида металла.

3.4. Механизм роста пленок сульфидов металлов

После возникновения монослоев сульфидной фазы, образование которых происходит в основном с участием ионно-молекулярных процессов, в дальнейшем росте пленки ведущую роль могут играть другие механизмы. Этому способствует изменение условий роста.

Результаты кинетических исследований образования PbS, ZnS, CdS, твердых растворов на их основе говорят о резком увеличении толщины пленки после окончания этапа сульфидизации.

Сильно неравновесные условия, создающиеся в реакционных системах при гидрохимическом синтезе сульфидов металлов и твердых растворов на их основе, не исключают другие механизмы роста. Рост кристаллов необходимо относить не к поверхностному, а к объемному явлению, так как этот процесс реализуется с активным участием объема раствора.

При гидрохимическом синтезе сульфидов металлов с присущими ему высокими пересыщениями в реакционных смесях по осаждаемой твердой фазе возможно проявление кооперативных эффектов, что приводит к формированию молекулярных комплексов, ассоциатов, кластеров, субмикронных частиц. Эти образования могут являться результатом структурирования коллоидных частиц сульфидной фазы.

3.5. Фрактальный характер коллоидно-химической составляющей раствора в процессе образования халькогенида металла

В большинстве работ по росту кристаллов используются молекулярно-кинетические адсорбционные теории, рассматривающие этот процесс как поверхностный эффект, разыгрывающийся в масштабах молекулярных размеров у поверхности. Поверхностный процесс предполагает участие в нем ионных или молекулярных форм, в крайнем случае – мономолекулярных слоев вещества. Оперирование при рассмотрении механизма роста кристалла отдельными атомами и молекулами оправдано для процесса зародышеобразования и заключительных стадий различных моделей, характеризующихся слабыми взаимодействиями или приближением системы к равновесному состоянию и, следовательно, имеет место в условиях низких пересыщений по формируемой фазе.

Экспериментальные данные указывают на принципиальную роль в процессе строительства твердой фазы приповерхностного слоя раствора, на несколько порядков превышающего молекулярные размеры. По своей сути он выступает в качестве переходной полупорядоченной структуры от жидкой среды к кристаллу, а твердая фаза в связи с этим растет за счет образующихся в объеме раствора молекулярных агрегатов. На небольшом расстоянии от поверхности под влиянием поверхностных сил они принимают полупорядоченный квазикристаллический характер.

Характеристики этих агрегатов – их критические размеры, зависимость размеров от пересыщения, степень внутреннего кристаллического порядка – могут различаться в значительной степени и определяются в каждом случае статистическими флуктуациями и разного рода межмолекулярными силами. По-видимому, правильнее представлять себе приповерхностную зону растущего кристалла как некую переходную зону, строение которой меняется от характерного для кристалла до характерного для среды. Поэтому пересыщение в растворе можно рассматривать как пересыщение не по отношению к конечной кристаллической фазе, а по отношению к промежуточному слою.

Формирующие его молекулярные скопления, будучи неспособными к самостоятельному росту, могут в виде отдельных объемных блоков высаживаться на подложку или грани кристаллов, образуя полимолекулярные слои роста. Благодаря им оказывается возможным поверхностное зарождение, в том числе без участия дислокаций и неоднородностей поверхности. То есть при росте твердой фазы из сред, содержащих агрегаты частиц, приповерхностный слой может иметь достаточно большие толщины.

При гидрохимическом синтезе халькогенидов металлов в используемых реакционных смесях с присущими им высокими пересыщениями по осаждаемой твердой фазе за счет кооперативных и флуктуационных явлений могут формироваться молекулярные комплексы, ассоциаты, кластеры, субмикронные образования, имеющие коллоидную природу или являющиеся продуктами структурирования коллоидных частиц сульфида металла. На небольшом расстоянии от поверхности твердой фазы под влиянием поверхностных сил они, структурируясь, создают некий переходный слой между раствором и твердой фазой.

Такой подход объясняет установленные скорости наращивания пленок халькогенидов металлов, значительно превышающие в большинстве случаев расчетные значения, найденные с использованием атомно-молекулярного механизма роста. Впервые С. Г. Мокрушиным было заявлено о проявлении агрегативного механизма образования слоя халькогенида металла на межфазной поверхности газ – жидкость. Размер таких агрегатов, найденных с помощью электронно-микроскопических и оптических исследований, на начальных стадиях процесса синтеза различных сульфидов металлов колеблется в пределах 5–70 нм.

Учет высокой доли коллоидной составляющей в исследуемых гидрохимических системах дает нам основание предположить формирование пленок сульфидов металлов из водных сред по агрегативному механизму.

Нельзя отрицать и механизм зародышеобразования большинства сульфидов металлов по так называемой гидроксидной схеме, который основан на последующей сульфидизации и структурирова-

нии возникших в системе частиц гидроксида металла. В этой связи проведем приближенную оценку доли коллоидной составляющей в реакционных смесях при осаждении PbS и CdS и ее поведения.

По результатам спектрофотометрических исследований растворов $\text{PbAc}_2 - \text{NaOH}$ и $\text{PbAc}_2 - \text{NaOH} - \text{ТМ}$ в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (200–500 нм) фиксируется значительное количество коллоидных фракций.

На рис. 3.1 представлены спектры поглощения щелочного раствора ацетата свинца. По мере повышения щелочности раствора в спектре наблюдается поднятие полосы в области $44\,000\text{ см}^{-1}$, связанное с образованием комплекса PbOH^+ , возникновение небольшого пика $39\,000\text{ см}^{-1}$, обусловленного резонансным поглощением растворенных молекул $\text{Pb}(\text{OH})_2$, а также фиксируется повышение уровня длинноволнового крыла (кривые 4–6), простирающегося в видимый диапазон спектра и связанного с рассеянием света на коллоидных частицах гидроксида свинца. Его появление за счет коллоидных частиц подтверждается постепенным исчезновением длинноволновой полосы после многократного пропускания раствора через микропористый фильтр, задерживающий коллоидные фракции раствора.

На рис. 3.2 приведены оптические спектры поглощения щелочных растворов соли свинца после добавления в них тиомочевины. Как видно из рисунка, с увеличением времени от начала сливания реагентов поглощение в области $25\,000\text{--}35\,000\text{ см}^{-1}$ резко возрастает.

Учитывая более высокий уровень длинноволнового крыла по сравнению с рис. 3.1, можно утверждать, что в его формирование вносят свой вклад не только образующиеся коллоидные частицы $\text{Pb}(\text{OH})_2$, но и коллоидные формы, представляющие собой сульфидизированные молекулы гидроксида и мицеллы PbS.

Для определения доли свинца, находящейся в форме коллоидных частиц гидроксидной природы при отсутствии в растворе тиомочевины, нами в течение 5 мин проводилось высокоскоростное центрифугирование проб реакционных растворов, полученных после сливания комплексной соли металла и щелочного агента с последующим анализом фугатов.

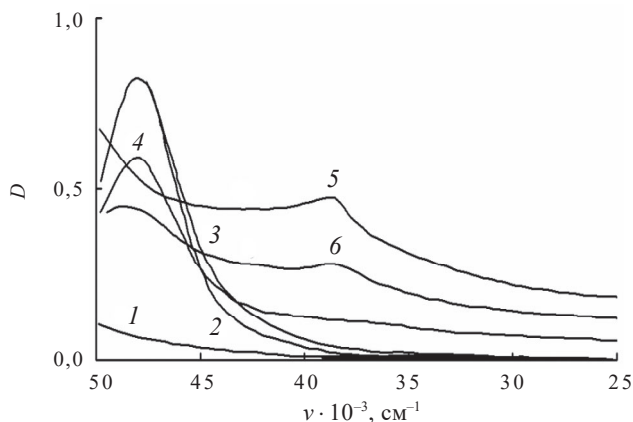


Рис. 3.1. Оптические спектры поглощения растворов $\text{PbAc}_2\text{--NaOH}$ в кювете толщиной 1 см при концентрациях компонентов, моль/л:
 1 – $[\text{NaOH}] = 10^{-4}$; 2 – $[\text{Pb}(\text{Ac})_2] = 10^{-4}$; 3 – $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-5}$ и $[\text{Pb}(\text{Ac})_2] = 10^{-4}$;
 4 – $[\text{NaOH}] = 10^{-4}$ и $[\text{Pb}(\text{Ac})_2] = 10^{-4}$; 5 – $[\text{NaOH}] = 2 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{Pb}(\text{Ac})_2] = 10^{-4}$;
 6 – $[\text{NaOH}] = 5 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{Pb}(\text{Ac})_2] = 10^{-4}$

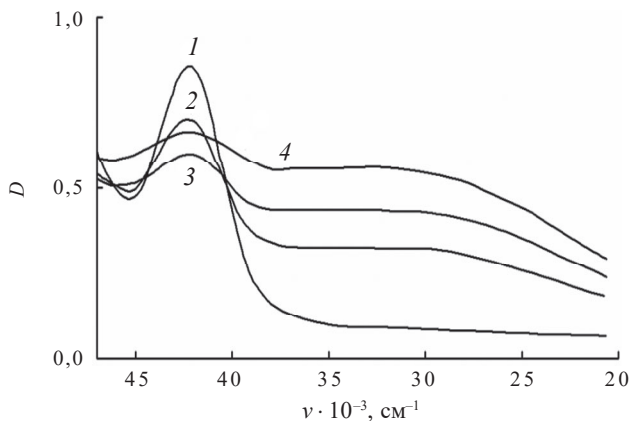


Рис. 3.2. Оптические спектры поглощения щелочных растворов ацетата свинца и тиомочевины в кювете толщиной 21 мкм, снятые после сливания реагентов через 1 мин (1), 6 мин (2), 25 мин (3), 76 мин (4).
 Состав реакционной смеси, моль/л:
 $[\text{NaOH}] = 0,1$; $[\text{Pb}(\text{Ac})_2] = 2,5 \cdot 10^{-2}$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$

Результаты анализов на содержание истинно растворимых форм металла показали, что в зависимости от pH и концентрации комплексообразующих агентов их доля 75–92 %. Следовательно, количество коллоидно-дисперсных фракций в исследованных растворах – не менее 8–25 %.

Близкие результаты по коллоидной составляющей применяемых реакционных смесей были получены при радиохимическом исследовании кинетики осаждения сульфида кадмия. Образовавшиеся коллоидные частицы гидроксида металла, а также его монослой на поверхности подложки при введении тиомочевины сульфидизируются путем образования валентных связей металл–сера в структуре поверхностных адсорбционных комплексов гидроксид металла – тиомочевина.

Интенсивность этого процесса во многом зависит от состава раствора и присутствующих в нем компонентов, активирующих разложение тиомочевины, за счет нуклеофильного воздействия анионов.

По результатам исследования кинетики образования слоя сульфида кадмия сделан важный экспериментальный вывод об определяющей роли коллоидных частиц раствора в процессе формирования пленки CdS из аммиачной системы. Как видно из рис. 3.3, скорость роста пленки сульфида кадмия практически не зависит от содержания в растворе истинно растворимой формы металла. В этом случае продолжающееся увеличение ее толщины может быть объяснено исключительно за счет коллоидной составляющей соединений кадмия в растворе.

Значительные перспективы в раскрытии механизма формирования новой фазы в условиях, далеких от термодинамического равновесия, открываются на основе использования фрактальной теории. В ее основе лежит принцип самоподобия: фрактал – это объект, части которого подобны в некотором смысле целому. Он образован из структурных элементов, находящихся на более низких ступенях масштабно-структурной иерархии.

Применение фрактального подхода, на наш взгляд, может быть плодотворным в объяснении процессов гидрохимического осаждения пленок как индивидуальных сульфидов металлов, так и пере-

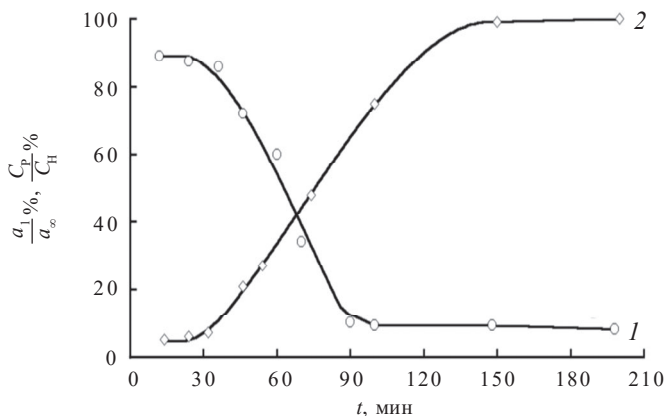


Рис. 3.3. Изменение доли истинно растворимых форм кадмия (1) и увеличение максимальной толщины пленки во времени (2) при осаждении CdS тиомочевинной из водного раствора $\text{CdCl}_2 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$

сыщенных твердых растворов на их основе. Определяющую роль при этом играют образующиеся в системе в начальный период структурные единицы – фрактальные кластеры, в качестве которых, вероятно, выступают структурированные и уплотнившиеся коллоидные частицы раствора. Они являются основой формирующейся новой фазы.

Мицеллярные коллоидные частицы в связи с этим следует рассматривать в качестве главного первичного звена в процессе гидрохимического синтеза сульфидов металлов. Их агрегация и реорганизация формируют разветвленную структуру, полностью соответствующую принципам фрактальности, а поскольку одно из свойств фрактальных структур самоподобие, то возможно принятие гипотезы о том, что и сама коллоидная частица имеет фрактальную структуру.

Проведем ряд сопоставлений:

1. Одно из основных свойств фрактальных структур – способность захватывать большое пространство при использовании малого количества вещества. Это становится возможным за счет создания ажурной, очень разветвленной структуры. При этом происходит значительное снижение энергетического барьера при зародыше-

образовании и последующей кристаллизации вещества. Такому состоянию в принципе отвечают строение мицеллярных частиц вещества в растворе и их поведение, особенно на ранней стадии своего образования.

2. Фракталы обладают гораздо большей седиментационной устойчивостью по сравнению с плотными трехмерными образованиями в силу своей рыхлой структуры и, следовательно, меньшей плотностью. Известно, что это в полной мере присуще золям как форме коллоидного состояния в растворе.

3. Плотность частиц фрактальных агрегатов снижается от центра к периферии, поэтому для них практически не существует поверхности раздела с окружающей средой. Их структура как бы плавно перетекает в структуру окружающей среды. Отметим, что строение мицеллярных частиц предполагает снижение их плотности к периферии за счет развитой диффузной части.

4. В случае фрактального строения критического зародыша и первичных кластеров новой фазы величина энергетического барьера для формирования упорядоченной структуры очень мала. То же самое можно сказать о кристаллизации коллоидной частицы. Действительно, для ряда условий синтеза экспериментально найденные величины энергий активации процесса зародышеобразования сульфидов свинца, кадмия, серебра, меди составляют относительно небольшую величину, 15–20 кДж/моль.

5. И наконец, фрактальная структура первичных частиц новой фазы более вероятна и с точки зрения возможности своего образования, в частности, из-за сильно неравновесных условий в пересыщенных по образующейся фазе гидрохимических системах, содержащих высокие концентрации коллоидных частиц.

Таким образом, формирование твердой фазы халькогенидов металлов в объеме раствора происходит через эволюцию фрактальных структур. Состав и строение первичной частицы определяют основные свойства формирующегося кристаллита сульфида металла.

Образование пленок и их рост при гидрохимическом осаждении халькогенидов металлов тиомочевинной рассматриваются в рамках двух основных механизмов – ионно-молекулярного и адсорбционно-

агрегативного. При зарождении и росте пленок не исключено проявление каждого из них, а речь может идти лишь о доминирующей роли одного из них в создаваемых условиях. Формирование промежуточных реакционных комплексов, центров нуклеации и коллоидных частиц гидроксидов и сульфидов металлов происходит по ионно-молекулярному механизму. Однако механизм формирования химически осажденных пленок на стадии их активного роста требует более детальных исследований в этом направлении.

Образование частиц сульфидов металлов в объеме при гидрохимическом синтезе с использованием тиамидов приводит к накоплению в реакционной ванне их коллоидной фракции. Исходя из физико-химического содержания процесса, активную роль играет коллоидная фракция и в дальнейшем формировании пленок, что подтверждается результатами инструментальных методов анализа и компьютерного моделирования.

Известно, что при возникновении даже небольшой неоднородности на исходной поверхности, например за счет прилипания единичной коллоидной частицы, вероятность прилипания к ней других подобных частиц существенно возрастает. Это связано с тем, что с ней могут сталкиваться также частицы, движущиеся не только по направлению к поверхности, но и вдоль нее и даже от нее. Поэтому выпуклости на поверхности растут быстрее, являясь активными точками роста. Это может приводить к формированию разветвленной фрактальной структуры на начальных стадиях роста пленок сульфидов металлов, обладающей свойством самоподобия – фрактальных кластеров со значительной поверхностной энергией.

Движущей силой дальнейшего структурирования образовавшихся коллоидно-мицеллярных частиц и их взаимодействий между собой выступают дальнотягущие силы притяжения, имеющие ван-дер-ваальсово-лондоновскую природу. В случае взаимодействия двух агрегатов коллоидных размеров, один из которых адсорбирован, действие этих сил будет распространяться на расстояние в несколько сотен или даже тысяч ангстрем. Однако за счет их аддитивного характера энергия взаимодействия поверхности кристалла с отдельной коллоидной частицей будет проявляться

значительно сильнее, а поле действия сил притяжения будет распространяться на большие расстояния, чем это имеет место при взаимодействии коллоидных частиц между собой.

Влияние дальнедействующих сил будет сказываться не только на процессе адсорбционного взаимодействия коллоидной частицы с поверхностью, но и на ее структурной перестройке в объеме. В конечном итоге в переходном слое (вблизи подложки и поверхности кристалла) мицелла достаточно быстро трансформируется в полужидкую частицу квазикристаллической структуры – самоорганизующийся кластер.

С фрактально-кластерных позиций процесс формирования пленки сульфида металла при гидрохимическом синтезе можно представить как эволюцию последовательных структурных форм, имеющих масштабную иерархию. В состав этой последовательности по мере усложнения могут входить критические зародыши, представляющие собой первичные частицы, продукты агрегатирования коллоидных частиц в форме фрактальных кластеров, сфероидов, зерен, микрокристаллитов. В процессе синтеза пленок сульфидов кадмия, меди (I), свинца по результатам электронно-микроскопических и оптических исследований можно выделить 3–4 такие структурные единицы. Каждая из них имеет свой временной интервал образования, развития и определяет скорость процесса на конкретном этапе. На каждом последующем масштабном уровне элементами уплотнения выступают конечные структуры предыдущего уровня. Именно структура, состав и эволюционное поведение фрактальных кластеров, обладающих большой свободной энергией, во многом определяют механизм роста, конечное состояние и свойства осаждаемых из водных растворов пленок сульфидов.

Учитывая возрастающую упорядоченность связей и внутреннего строения элементов упомянутой выше последовательности и, следовательно, уменьшение энтропии системы, можно говорить о саморегулирующейся природе процесса формирования пленки в целом. Движущей силой трансформации структуры является стремление системы к уменьшению свободной поверхностной энергии Гиббса.

В процессе роста пленки структурные элементы различного уровня неизбежно взаимодействуют друг с другом посредством контакта граничных слоев. В будущем эти поверхности при определенных условиях выступают границами кристаллитов и оказывают большое влияние на механические и электрофизические свойства поликристаллических пленок.

Переход из жидкого состояния системы в твердое путем ступенчатого структурирования назван структурным фазовым переходом, фактически являясь фазовым переходом второго рода.

Отметим особенности фрактально-кластерного механизма образования пленок халькогенидов металлов при гидрохимическом синтезе. Рассчитанные на основе кинетических исследований значения радиусов критических зародышей PbS, CdS в зависимости от величины пересыщений составляют для PbS 3,1–3,8 нм, для CdS 3,4 нм. Рассчитанные значения критического радиуса для Ag_2S , формирующегося в условиях больших пересыщений по гомогенному механизму, находятся в диапазоне 0,9–1,6 нм.

По результатам многочисленных исследований к следующей ступени структурной иерархии формирующейся твердой фазы можно отнести полимолекулярные образования в виде фрактальных кластеров, размеры которых в зависимости от степени пересыщения в системе, условий процесса и природы сульфида металла составляют от нескольких десятков до сотен нанометров.

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований гидрохимически осажденных пленок сульфидов свинца и кадмия. На микрофотографиях, приведенных на рис. 3.4 и 3.5, четко прослеживается сложная структура частиц зернисто-кластерной природы, сформировавшихся на начальных этапах осаждения пленок сульфидов кадмия и свинца. Рисунок 3.4 характеризует динамику роста пленки сульфида кадмия из этилендиаминовой системы во временном интервале 4–13 мин от момента зарождения устойчивых центров роста до образования фрактально-кластерных форм к 9–13 мин синтеза.

Очень хорошо видно, что агрегаты CdS состоят из одних и тех же по размеру частиц сферической формы, которые являются про-

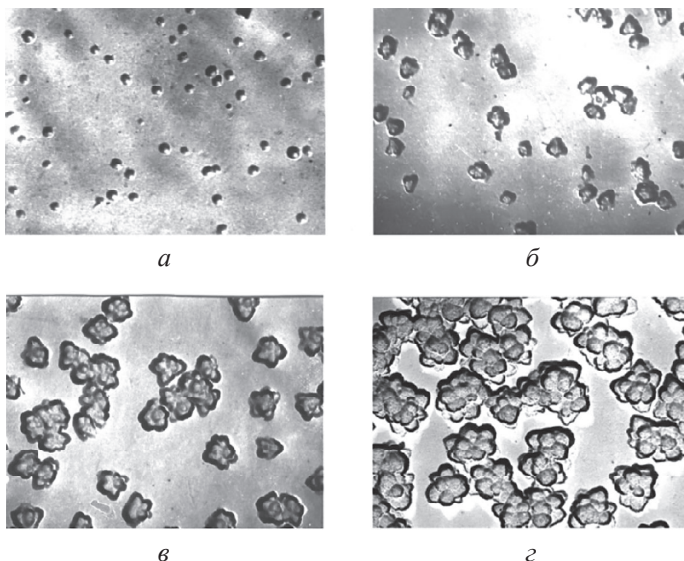


Рис. 3.4. Электронные микрофотографии начальных стадий образования пленок CdS, выполненные при различном времени от начала синтеза: 4 мин (а), 6 мин (б), 9 мин (в), 13 мин (г).

Подложка – ситалл. Состав реакционной смеси, моль · л⁻¹:

$[\text{CdCl}_2] = 5 \cdot 10^{-2}$; $[(\text{CH}_2)_2(\text{NH}_2)_2] = 0,25$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 5 \cdot 10^{-2}$.

Температура синтеза 343 К

дуктами коагуляции мицелл. Размер агрегатов на протяжении исследованного периода времени возрастает, достигая 300–400 нм. Образующие их частицы также увеличиваются в размерах. Их диаметр, по оценочным данным, составляет от 40–50 до 100–120 нм при 4 и 13 мин синтеза соответственно. Рисунок 3.4 иллюстрирует процесс роста пленки на подложке как результат укрупнения агрегативных образований за счет адсорбции и поверхностной коагуляции. При этом в топохимическом плане эти процессы происходят на энергетических неоднородностях в виде ранее адсорбированных или образовавшихся на подложке микрочастицах сульфида металла. Видно, что с течением времени наблюдается лишь рост кластеров, а не образование новых.

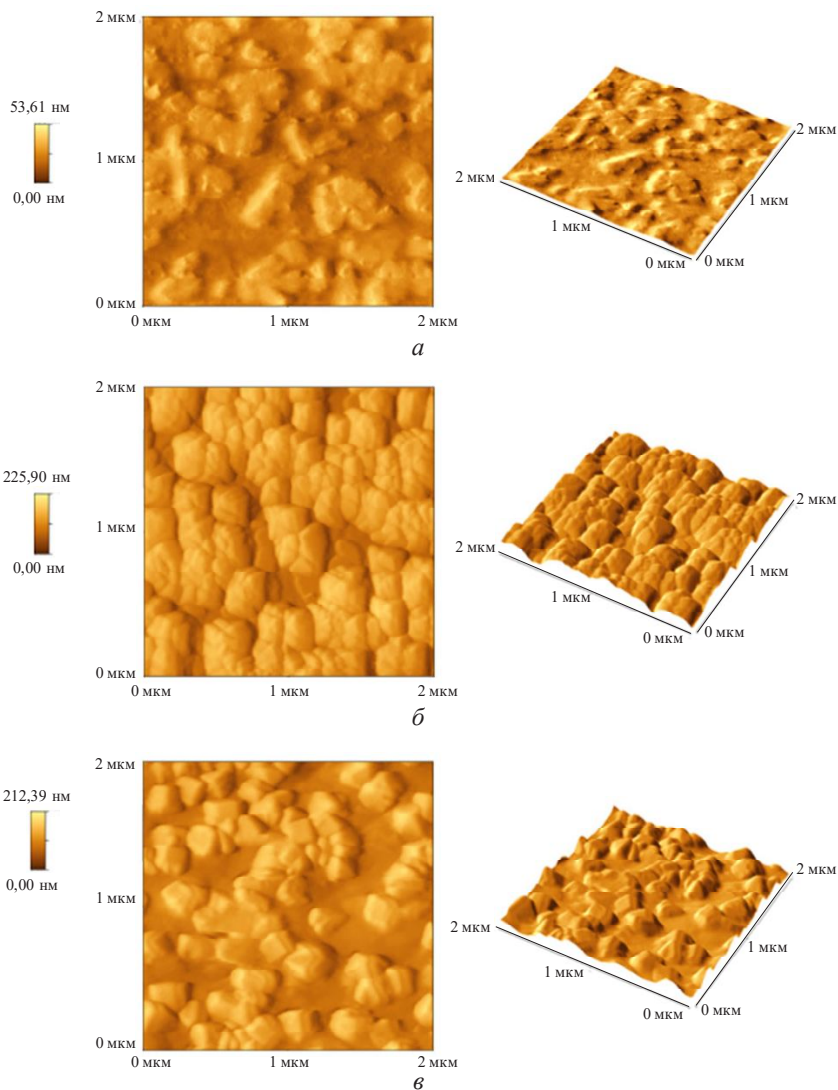


Рис. 3.5. Электронные микрофотографии пленок PbS, выполненные при различном времени синтеза: 1 мин (а); 3,5 мин (б); 5,5 мин (в).

Подложка – ситалл. Состав реакционной смеси, моль/л:
 $[\text{PbAc}_2] = 4 \cdot 10^{-2}$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)] = 0,3$; $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,58$.
 Температура синтеза 353 K

На сканах размером 2×2 мкм (рис. 3.5), отражающих формирование пленок PbS из цитратно-аммиачной системы, отчетливо видно фрактально-кластерное строение слоев к 1 и 3,5 мин синтеза. При размерах фракталов и зерен от 200 до 300 нм составляющие их частицы имеют величину в несколько раз меньшую (от 40 до 50 нм) (рис. 3.5, б). Образовавшаяся структура достаточно быстро упорядочивается. На рис. 3.5, в, соответствующем времени синтеза 5,5 мин, хорошо видны микрокристаллы галенита кубического габитуса.

Размеры выявленных образований для исследуемых сульфидов металлов на всей структурной последовательности изменяются от 0,01–0,02 до 1,0 мкм. Для конкретных сульфидов металлов, исходя из их природы и кристаллографической структуры, могут отсутствовать или слабо проявляться некоторые из указанных структурных форм, например, зернистость или кристаллиты. Время жизни структур также может достаточно сильно различаться.

Важным инструментом, характеризующим механизм роста гидрохимически осажденных пленок сульфидов металлов, является расчет их фрактальных размерностей, являющийся фундаментальной характеристикой состояния структуры в рамках фрактально-кластерной модели, показывающей степень заполнения пространства материалом вещества.

Компьютерная обработка микрофотографий слоев PbS, CdS, Ag₂S, Cu₂S в период активного роста позволяет определить их фрактальную размерность. На рис. 3.6 представлены микрофотографии пленок сульфидов свинца и кадмия, обладающих выраженными свойствами физических фракталов. Из фотографии видно, что между кластерами существуют пустоты различных размеров, кроме того, структуры отдельных участков подобны по виду всей фотографии. Расчет фрактальной размерности D проводился путем разбиения поля фотографии на клетки различных размеров (N) и подсчета их числа, занятых кластерами (d). Здесь же приведены графические зависимости $\ln(N) = f(d)$, угловой коэффициент которых численно равен фрактальной размерности пленки.

Обработка электронных микрофотографий пленок Cu₂S и Ag₂S позволила установить величину параметра D , которая составила

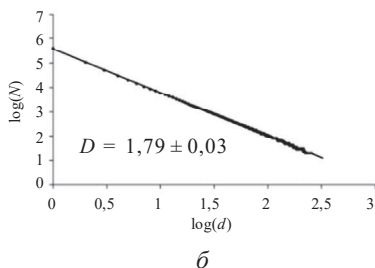
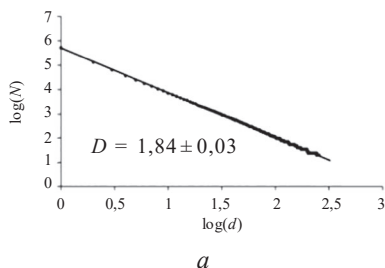
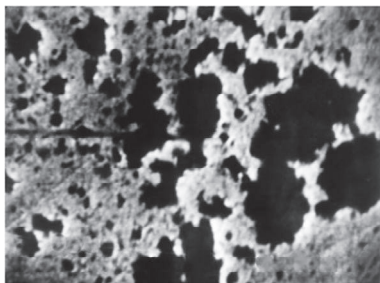
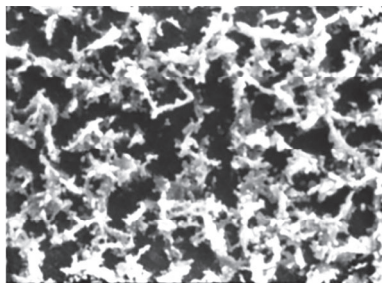


Рис. 3.6. Электронные микрофотографии пленок PbS (*a*) и CdS (*б*) в стадии роста фрактальных кластеров и определение фрактальной размерности. Состав реакционной смеси для получения PbS, моль · л⁻¹: [Pb(NO₃)₂] = 10⁻²; [NaOH] = 0,125; [N₂H₄CS] = 0,057; [NaAc] = 0,125.

Температура синтеза 298 К. Время синтеза 65 мин. Подложка – ситалл.

Состав реакционной смеси для получения CdS, моль · л⁻¹: [CdCl₂] = 5 · 10⁻²; [NH₄OH] = 4,0; [N₂H₄CS] = 0,5. Температура синтеза 353 К. Время синтеза 3 мин. Подложка – окисленный кремний

соответственно 1,84 – PbS; 1,79 – CdS; 1,83 – Ag₂S; 1,79 – Cu₂S. Полученные значения фрактальной размерности меньше 2 и лежат приблизительно в одних и тех же пределах. В рамках модели Виттена – Сандера такие значения фрактальной размерности соответствуют кластер-кластерной агрегации частиц (ССА) при броуновском движении, что подтверждает предположение об агрегативном механизме формирования пленок при гидрохимическом осаждении. Кластер-кластерная агрегация частиц определяет основные особенности морфологии и химического состава осажденных поликристаллических пленок халькогенидов металлов.

3.6. Компьютерное моделирование формирования пленок халькогенидов металлов

Из микрофотографий пленок сульфидов металлов (см. рис. 3.4, 3.5) следует, что в их формировании участвуют агрегаты вполне определенных размеров. Экспериментальное наблюдение за процессом гидрохимического осаждения показывает, что подавляющее количество твердой фазы распределяется в осадок и лишь небольшая доля идет на образование пленки. Осадок имеет полидисперсный состав, что, вероятно, связано с протекающей в системе коагуляцией.

В ряде случаев процесс формирования пленки во времени идет через образование фрактальных структур, т. е. как последовательная эволюция фрактальных кластеров, состоящих из коагулирующих мицеллярных частиц. Фрактальные размерности D , вычисленные путем математической обработки фотографий пленок в рамках модели Виттена – Сандера, соответствуют кластер-кластерной агрегации (ССА) и агрегации кластер-частица (DLA).

Однако в большинстве случаев наблюдается образование плотных, не обладающих фрактальностью кластеров, состоящих из отдельных коллоидных частиц (следует признать, что поверхность этих кластеров все-таки фрактальна). Для понимания процесса начального формирования пленок при гидрохимическом синтезе полезно построить модель образования кластеров, их агрегатирования и оценить степень ее приближения к экспериментальным данным.

Наиболее продуктивным методом решения этого вопроса является компьютерное моделирование процесса образования кластеров из агрегатов.

При составлении рабочей модели были приняты следующие положения:

1) образующиеся в ходе объемной химической реакции молекулы сульфида металла объединяются в коллоидные частицы – мицеллы одинакового размера, скорость образования мицелл v ;

2) мицеллы участвуют в броуновском движении и коагулируют с образованием кластеров с вероятностью $P1$;

3) кластеры образуются в объеме раствора и на поверхности подложки по ССА и/или DLA механизмам;

4) при столкновении с поверхностью подложки, на которой растет пленка, частица (кластер) адсорбируется подложкой с некоторой вероятностью P_2 .

Моделирование роста пленки проводилось в ячейке, имеющей форму прямоугольного параллелепипеда, размеры которой были во много раз больше самих частиц, однако в сопоставлении с экспериментальным объемом реактора данная область представляет собой сравнительно небольшой околоповерхностный участок реакционной ванны.

В зависимости от величин v , P_1 и P_2 при моделировании формирования пленок сульфидов металлов возможны различные сценарии развития процесса. Важно следующее: образование фрактальных кластеров; образование кластеров, не обладающих фрактальностью; быстрое заполнение поверхности подложки отдельными агрегатами без образования кластеров. Все варианты развития процесса имеют место на различных этапах роста пленок (рис. 3.7).

При больших скоростях образования мицелл наблюдалось быстрое заполнение поверхности отдельными частицами и небольшими кластерами различной формы. Здесь и далее понятия «быстро» и «медленно» относятся к соотношению скорости появления и передвижения частицы за один цикл обсчета всего массива частиц. При этом изменение вероятности слипания мицелл P_1 , как оказалось, сказывается на конечном результате процесса незначительно. В то же время увеличение вероятности прилипания частиц к подложке P_2 существенно ускоряет рост первичного слоя пленки. При формировании пленок сульфидов металлов при гидрохимическом осаждении такое развитие процесса нам представляется наиболее вероятным.

Образование достаточно плотных и не обладающих фрактальностью кластеров возможно при малых величинах вероятности P_1 , средних скоростях мицеллообразования и не слишком большом числе самих частиц. На практике это часто наблюдается на начальных этапах роста пленки, когда процесс на подложке только начинается. Наиболее близкие совпадения между результатами

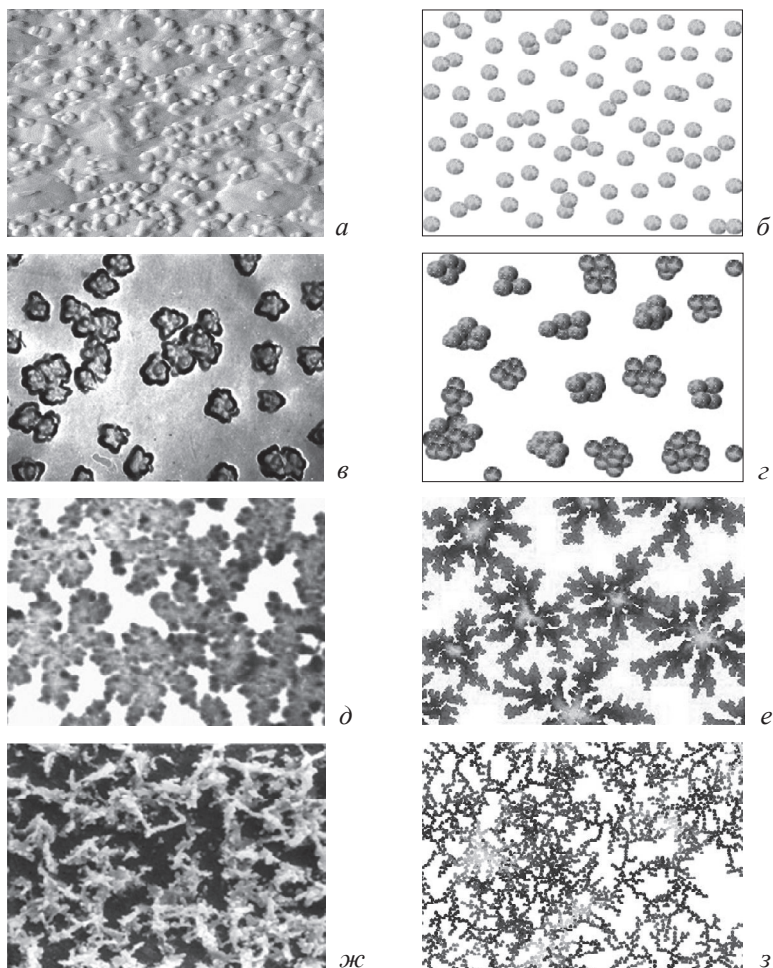


Рис. 3.7. Микрофотографии пленок PbS и CdS, полученных при гидрохимическом осаждении (*а, в, д, ж*) и результаты математического моделирования их образования (*б, г, е, з*). Для наглядности результаты моделирования представлены в масштабе, приближенном к масштабу микрофотографий пленок. Изображения соответствуют: *а, б* – быстрому образованию агрегатов частиц без формирования кластеров; *в, г* – образованию кластеров, не обладающих фрактальностью; *д, е, ж, з* – образованию фрактальных кластеров

моделирования и электронно-микроскопических исследований наблюдаются при низких значениях вероятности прилипания частиц к подложке $P2$.

В случае малых скоростей образования мицелл происходит формирование фрактальных структур. При реализации кластер-кластерной модели получаются сильно разветвленные рыхлые структуры. При преобладании модели DLA на подложке образуется серия фрактальных кластеров, постепенно заполняющих всю ее поверхность. В последнем случае наблюдается более компактное, чем при ССА модели, заполнение подложки. Образование подобных фракталов на практике наблюдается крайне редко.

Сопоставление результатов компьютерного моделирования с данными электронно-микроскопических исследований гидрохимически осажденных пленок сульфидов свинца и кадмия приведено на рис. 3.7. Из рисунка видно, что наблюдается достаточно хорошее совпадение между экспериментально наблюдаемыми и модельными структурами, образующимися в процессе роста пленки. Проведенное моделирование, с различными вариациями начальных условий, позволило получить все наблюдаемые на практике варианты зарождения и начального роста пленок: быстрое образование агрегатов частиц без формирования кластеров; образование кластеров, не обладающих фрактальностью и имеющих фрактальную структуру. При этом наблюдается достаточно сильная зависимость конечных результатов от скорости образования коллоидных частиц v .

Очевидно, что вероятность коагуляции частиц при их соударении будет определять поверхностная активность мицеллярных образований, состоящих из компонентов реакционной ванны. Установленная незначительная зависимость характера образующейся пленки от $P1$ позволяет предположить, что состав реакционной ванны слабо влияет на процесс роста. При изучении зависимости скорости роста пленок PbS и CdS от объемной скорости образования твердой фазы было установлено, что предельная величина скорости роста пленок PbS и CdS практически не зависит от состава реакционной ванны (рис. 3.8).

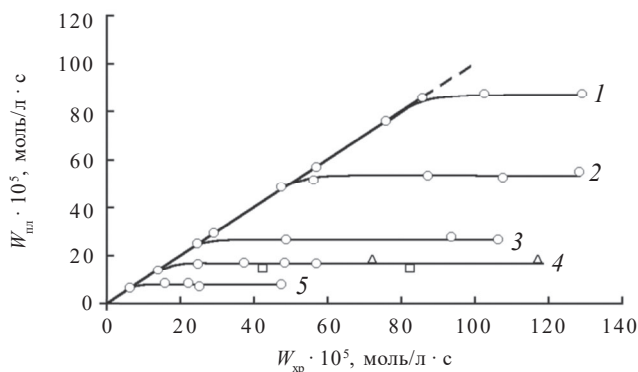


Рис. 3.8. Изменение скорости наращивания пленки PbS от суммарной задаваемой скорости образования твердой фазы при различных температурах процесса, К: 363 (1), 353 (2), 343 (3), 333 (4), 323 (5) (о – плумбитная система, Δ – трилонатная система, \square – цитратная система)

Поскольку найдена определяющая зависимость характера формирующихся кластеров от скорости образования мицелл ν , можно сделать вывод, что основным параметром при формировании пленок сульфидов металлов является скорость образования коллоидных частиц. Эти результаты моделирования удовлетворительно согласуются с экспериментом и подтверждают агрегативный рост твердой фазы сульфида металла при его химическом осаждении.

3.7. Принципиальная схема гидрохимического осаждения пленок халькогенидов металлов на примере MeS

Предлагается следующий комплексный механизм гидрохимического осаждения пленок сульфидов металлов тиомочевинной (рис. 3.9).

В ходе реакции разложения промежуточного комплекса металла с тиомочевинной в объеме раствора образуются молекулы сульфида металла, которые формируют кластерные частицы фрактального

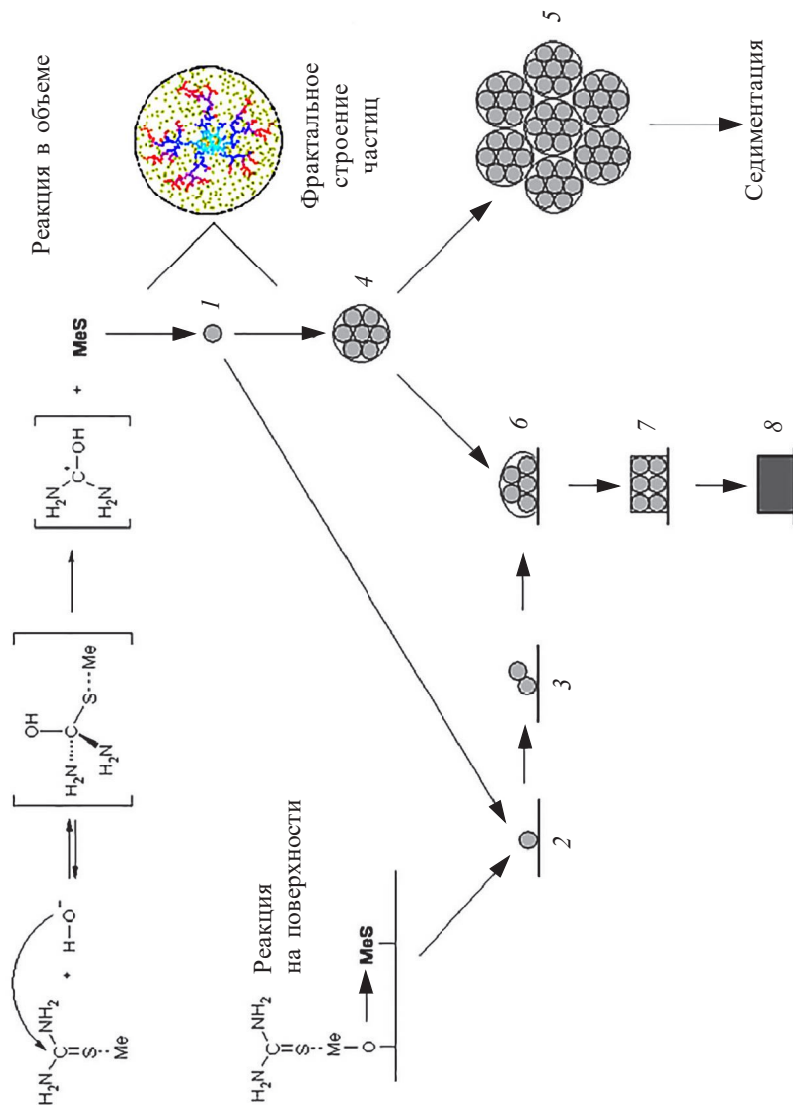


Рис. 3.9. Принципиальная схема образования пленок сульфидов металлов при гидрохимическом осаждении

строения (1). Эти частицы принимают участие в броуновском движении, коагулируют, образуя более крупные частицы (4), и при столкновении с поверхностью адсорбируются на ней (2). Вместе с тем возможна реакция образования молекул сульфида металла и на поверхности подложки в результате сульфидизации слоя гидроксида металла с образованием первичных поверхностных частиц (2).

В результате броуновского движения частиц вида (1) и (4) происходит дальнейшая адсорбция частиц сульфида металла на поверхности с образованием агрегатов (3) и (6). Одновременно коагуляция частиц вида (4) в объеме раствора приводит к образованию достаточно крупных агрегатов (5), которые седиментируют под действием силы тяжести. Частицы, закрепившиеся на поверхности подложки (6), постепенно кристаллизуются (6), (7).

Предложенная принципиальная схема образования пленок сульфидов металлов при гидрохимическом осаждении, основанная на полученных в работе результатах, отражает, на наш взгляд, ключевые моменты процесса и связывает все его этапы в единый механизм. Стоит предположить, что подобный механизм вероятен и при проведении процессов гидрохимического осаждения многих других материалов.

3.8. Регламент процесса химического осаждения

В качестве материала подложек для осаждения пленок халькогенидов металлов и твердых растворов на их основе используются ситалл марки СТ-50, стекло или плавленый кварц.

Порядок сливания реагентов для приготовления рабочего раствора строго фиксирован. Необходимость этого вызвана тем, что процесс осаждения сульфидов является гетерогенным и скорость его зависит от начальных условий образования новой фазы. Синтез пленок осуществляется в реакторах из молибденового стекла объемом 100 мл (см. рис. 2.2).

После приготовления реакционной смеси и помещения ее в реактор туда сразу же погружают подложку, закрепленную во фто-

ропластовое приспособление. Подложка в реактор устанавливается рабочей поверхностью вниз под углом 15–20°. С этого момента с помощью секундомера начинается отсчет времени процесса синтеза. Реактор плотно закрывают и помещают в термостат или термобаню. Точность поддержания температуры синтеза составляет $\pm 0,1^\circ$. Некоторое время с раствором не происходит каких-либо видимых изменений. Затем раствор начинает мутнеть, а на поверхности подложки и стенках реактора образуется темно-серая зеркальная пленка. Время ее осаждения – величина фиксированная и задается преподавателем.

Для получения воспроизводимых результатов при выполнении нескольких опытов необходимо строго выдерживать один и тот же интервал времени между приготовлением реакционной смеси и помещением в нее подложки.

3.9. Подготовка подложки к осаждению пленки

Осаждение пленок проводится на предварительно обезжиренные подложки. Подложки тщательно протирают содой, промывают водопроводной водой и после установки во фторопластовое приспособление помещают на 5 с в разбавленный раствор фтористоводородной кислоты (1 : 20) для травления поверхности с целью увеличения адгезии пленки. Далее подложки обильно промывают дистиллированной водой и для обезжиривания опускают на 20 мин в хромовую смесь, нагретую до 70 °С. После обработки в хромовой смеси подложки ополаскивают большим количеством подогретой дистиллированной воды и до начала процесса осаждения хранят в стакане под слоем дистиллированной воды.

Качество подготовки поверхности подложки контролируют по степени ее смачиваемости: на тщательно подготовленной подложке дистиллированная вода растекается ровным слоем. Категорически запрещается брать обезжиренные подложки руками.

3.10. Обработка осажденной пленки

После окончания заданного времени синтеза реактор вынимают из термостата или термобани, извлекают подложку с держателем и промывают их большим количеством (0,5–1,0 л) дистиллированной воды. После этого подложку вынимают из держателя, аккуратно протирают рабочую поверхность подложки (ту, на которой происходило осаждение пленки) смоченной в дистиллированной воде ватой и удаляют осадок с тыльной стороны. Затем подложку с пленкой еще раз промывают дистиллированной водой и сушат на фильтровальной бумаге до удаления видимых следов влаги.

Высушенные пленки подвергают визуальному контролю на качество покрытия. Отмечают неоднородности слоя, пятна, неровности, участки с плохой адгезией.

Высушенную подложку упаковывают в подписанный бумажный пакетик. На пакетике ставят дату проведения эксперимента, номер опыта, шифр исполнителя и помещают для хранения в эксикатор. Реакционную массу из стакана выливают в воронку с фильтровальной бумагой для отделения осадка от раствора и далее утилизируют.

Лабораторная работа 4

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdS

В настоящей лабораторной работе рассмотрена возможность получения полупроводникового сульфида кадмия на диэлектрической подложке перспективным методом – химическим осаждением из водных растворов.

1. Применение и свойства пленок CdS

Тонкие пленки сульфидов A^2B^6 широко используются при изготовлении электронных устройств, таких как фотосопротивления, инфракрасные детекторы, химические сенсоры, светодиоды, фототранзисторы, фотопотенциометры, полупроводниковые лазеры, тонкопленочные транзисторы, фотодетекторы, электролюминесцентные батарейки и активные элементы преобразователей солнечной энергии. Типичным представителем халькогенидов металлов группы A^2B^6 является широкозонный сульфид кадмия CdS.

Полупроводниковый материал сульфид кадмия обладает относительно большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 2,42$ эВ) и характеризуется проводимостью n -типа; в зависимости от легирующей добавки может быть как n -, так и p -типа. Сульфид кадмия CdS характеризуется фотопроводимостью в видимой области спектра в диапазоне 0,5–0,7 мкм. Его формульная масса составляет 144,46 г · моль⁻¹, плотность 4,82 г · см⁻³.

Сульфид кадмия CdS является фотоэлектретом (диэлектриком, длительно сохраняющим поляризацию и создающим в связи с этим электрическое поле в окружающей среде, аналог постоянного магнита). Рабочая длина волны для CdS 0,5–0,7 мкм. Отношение светового и темнового токов может достигать кратности 10^6 – 10^{10} . Пленки на основе сульфида кадмия используются при изготовлении тонкопленочных транзисторов, запоминающих устройств со стиранием информации, фоторезисторов, электролюминесцентных конденсаторов и солнечных элементов, газовых датчиков, нелинейных

оптических материалов, оптико-электронных устройств, датчиков обнаружения видимой радиации.

2. Характеристика полупроводникового соединения CdS

Кадмий является элементом группы II Б и имеет 2 валентных электрона в наружном слое и 18 – в предыдущем. У атомов кадмия *d*-уровень электронного слоя полностью заполнен, т. е. строение двух последних электронных оболочек следующее: $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. У рассматриваемого элемента *d*-уровень уже вполне стабилен, и удаление из него электронов требует очень большой затраты энергии, поэтому Cd проявляет в своих соединениях степень окисления +2.

Осаждение слоев CdS, пригодных по своему качеству для изготовления солнечных элементов, осуществляется с помощью различных методов. К ним относятся вакуумное испарение, пульверизация с последующим пиролизом, ионное распыление, молекулярно-лучевая и газовая эпитаксии, газотранспортное осаждение в квазизамкнутом объеме, химическое осаждение из паровой фазы, трафаретная печать, осаждение из раствора, анодирование и электрофорез.

Пленки, получаемые вакуумным испарением с использованием высоких температур и предназначенные для создания солнечных элементов, кристаллизуются в структуре вюрцита ($a = 0,41368$ нм, $c = 0,67163$ нм, $z = 2$, пространственная группа $P6mc$) (рис. 3.10, а). Пленки имеют столбчатую структуру, причем каждый столбик представляет собой отдельное зерно. Пленки CdS, получаемые при температурах от комнатной до 150 °С, имеют структуру сфалерита ($a = 0,5832$ нм, $z = 4$) (рис. 3.10, б), тогда как при температуре подложки от 170 °С и выше пленки кристаллизуются в структуре вюрцита. В диапазоне температур от 150 до 170 °С пленки имеют двухфазную структуру, состоящую из смеси вюрцита и сфалерита. Повышение температуры осаждения пленок CdS приводит к увеличению размера зерен. Размеры поверхностных неровностей пленок при возрастании температуры сначала увеличиваются, а затем

при температуре более 150 °С уменьшаются, вероятно, вследствие повторного испарения CdS.

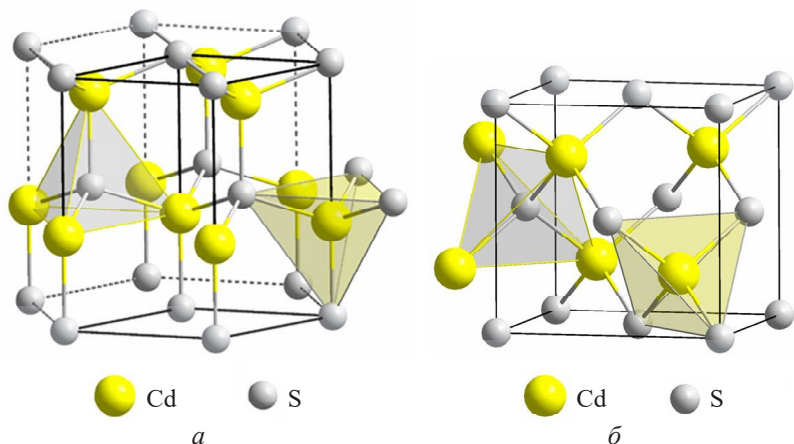


Рис. 3.10. Кристаллическая структура CdS вюрцита (*a*), сфалерита (*б*)

Наиболее важным параметром, влияющим на кристаллографические характеристики и микроструктуру пленок CdS, получаемых методом пульверизации с последующим пиролизом, является температура подложки в процессе осаждения, однако размер зерен и степень их ориентации зависят также от ряда других факторов, в том числе от состава соли, содержащейся в распыляемом растворе, отношения концентраций катионов и анионов, а также от вида легирующей примеси. Однако необходимо отметить, что данные зависимости не носят общего характера и различными авторами при аналогичных условиях осаждения были получены пленки с разными направлениями ориентации. Отличительными свойствами пленок, получаемых данным методом, являются их высокая адгезия к подложке и наличие сплошности даже при небольшой толщине.

Для пленок, осаждаемых с помощью ионного распыления, характерна более высокая степень ориентации оси *c* по сравнению с пленками, получаемыми вакуумным испарением. Кроме того, при их одинаковой толщине в пленках, создаваемых методом ионного распыления, содержится меньшее количество сквозных пор.

Пленки CdS, образующиеся при использовании этого метода, всегда кристаллизуются в гексагональной структуре с преимущественной ориентацией оси *c* относительно нормали к поверхности подложки.

Эпитаксиальные пленки CdS были получены на подложках из GaAs, CdTe, Ge, шпинели, Au, Al и InP. Пленки CdS, выращиваемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности шпинели и Au, имеют структуру вюрцита, а при использовании подложек из Al – структуру сфалерита.

Пленки CdS, осаждаемые из раствора, состоят из мелких зерен размером не более 10 нм. При уменьшении скорости роста пленки и повышении температуры ванны образуются более крупные зерна. Структура пленок, выращиваемых таким способом, может меняться в зависимости от условий осаждения.

При испарении сульфид кадмия диссоциирует. Растворимость кадмия в CdS (в ат. %): 0,0013 (797 °C); 0,004 (927 °C); 0,006 (997 °C). Сульфид кадмия нерастворим в воде, к действию растворов щелочей и большинства кислот он устойчив, разлагается концентрированной соляной кислотой, азотной и серной кислотами.

Фазовая диаграмма сульфида кадмия представлена на рис. 3.11.

3. Структура и состав химически осажденных пленок CdS

Блестящие, с хорошей адгезией пленки сульфида кадмия образуются только при определенном соотношении компонентов в реакционной смеси и определенной температуре процесса. Заметим, что кинетика превращения соли кадмия в сульфид и динамика роста пленки далеко не всегда идентичны. При высокой скорости образования твердой фазы основная ее доля выпадает в осадок.

Изменение толщины пленок CdS при гидрохимическом осаждении из реакционной смеси с различным лигандным фоном показано на рис. 3.12.

На начальной стадии (до 20 мин) наблюдается интенсивный рост пленок, причем наибольшей скоростью роста обладают образцы из цитратной системы, что, вероятно, обусловлено большим

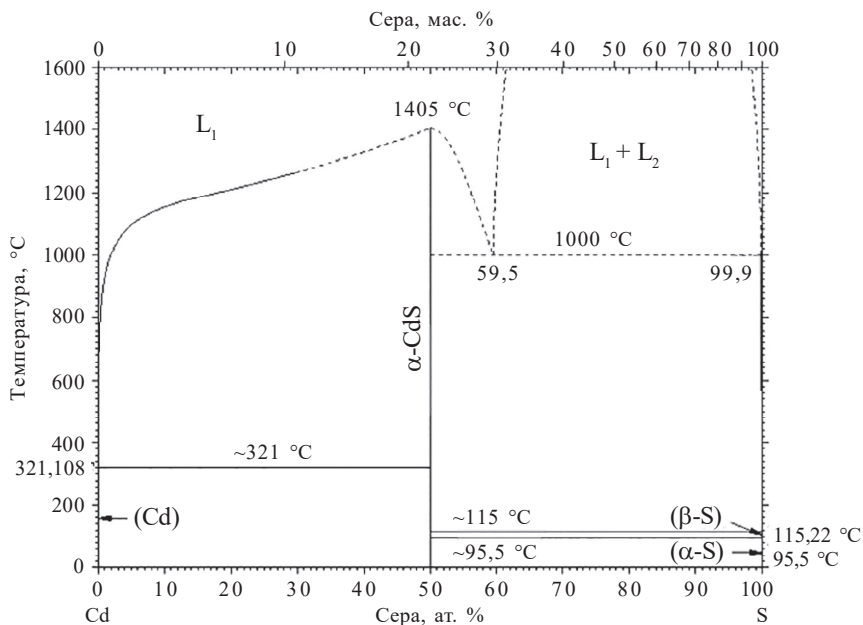


Рис. 3.11. Фазовая диаграмма состояния системы Cd-S

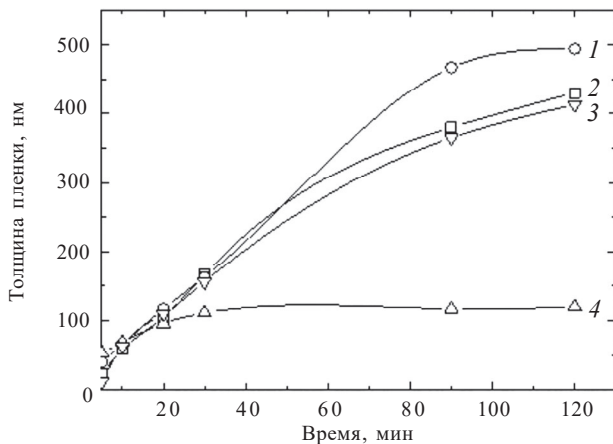


Рис. 3.12. Кинетика роста пленок CdS из аммиачной (1), цитратно-аммиачной (2), этилендиаминовой (3) и цитратной (4) реакционных смесей

значением пересыщения, созданного при используемых условиях. Самая тонкая пленка сульфида кадмия при продолжительности процесса до 10 мин формируется из этилендиаминовой системы, пересыщение в которой является самым низким. Однако после 20 мин гидрохимического осаждения в цитратной системе скорость роста пленки резко падает, наступает насыщение. По истечении установленной продолжительности синтеза самые толстые пленки CdS были получены из аммиачной реакционной смеси. Это подтверждает наше предположение о том, что пересыщение оказывает значительное влияние на процесс лишь на начальных стадиях синтеза, т. е. на стадии зарождения пленок.

Сравним электронно-микроскопические изображения пленок сульфида кадмия, гидрохимически осажденных из четырех реакционных систем. Для цитратной системы (рис. 3.13, а) характерно формирование пленки сульфида кадмия из однородных по размерам, 21–25 нм, глобул, которые плотно прилегают друг к другу, образуя глобульные образования ~140 нм, которые, в свою очередь, формируют относительно ровное пленочное покрытие. Это вполне соответствует проведенной предварительной оценке ионных равновесий, так как для цитратной системы характерно самое большое пересыщение в реакционной смеси по сульфиду кадмия. Основная часть кадмия в реакционной смеси связана в комплекс $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ ($\text{p}K_{\text{н}} = 9,3$), образующийся в щелочной области pH, доля его в растворе приближается к единице.

Видно, что сильнее всего ионы кадмия связаны в комплекс в этилендиаминовой системе: в растворе они находятся преимущественно в виде прочных соединений CdEn_2 ($\text{p}K_{\text{н}} = 9,98$) и CdEn_3 ($\text{p}K_{\text{н}} = 10,21$), благодаря чему пленка сульфида кадмия весьма однородна и состоит из глобул примерно одинакового размера (~190 нм), в состав которых входят более мелкие сферические частицы преимущественно размером 25–45 нм (рис. 3.13, а, б).

Отличительной особенностью пленки CdS, полученной из аммиачной системы, является формирование поверхностного слоя в виде ажурной сетчатой структуры (рис. 3.13, в), возникающей за счет образования и упорядоченной ориентации фибриллярных

образований длиной от 50 до 200 нм, сформированных из частиц размером 25–45 нм (рис. 3.13, в), соединенных между собой в сфероподобные агрегаты, в результате чего структура приобретает пористость. Формирование так называемых цветкоподобных (flower-like) структур обусловлено процессами, протекающими на границе пленка–раствор, т. е. микрорастворением молекул CdS с последующей их диффузией через раствор, конденсацией на наиболее энергетически выгодных участках поверхности и перекристаллизацией на поверхности частично растворенного слоя CdS.

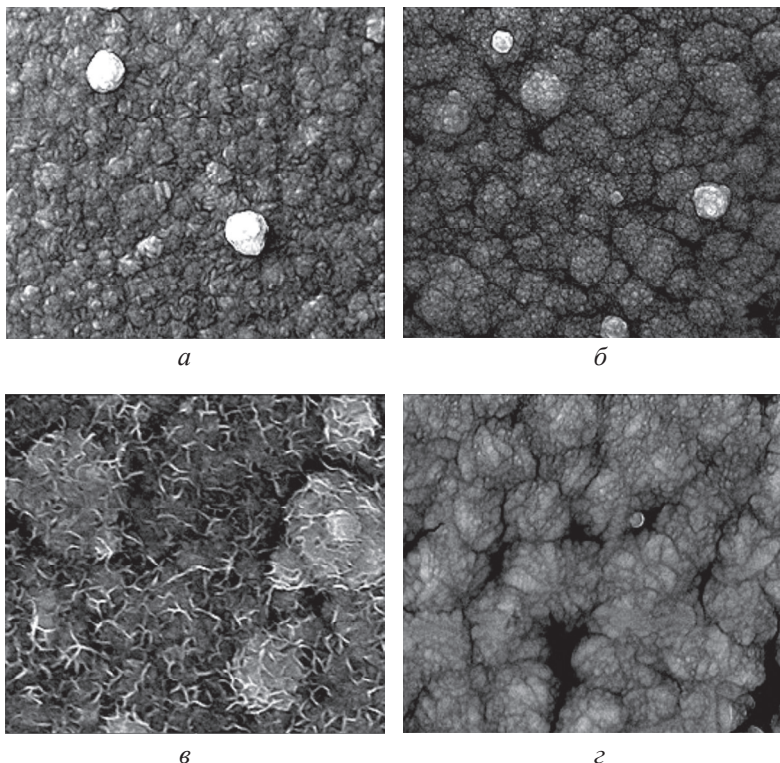


Рис. 3.13. Электронно-микроскопические изображения пленок сульфида кадмия, полученных при температуре 353 К гидрохимическим осаждением из цитратной (а), этилендиаминовой (б), аммиачной (в) и цитратно-аммиачной (г) систем

4. Методика гидрохимического синтеза пленок CdS

Химические реактивы

Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида кадмия используются следующие химические реактивы:

- 2,0 М водный раствор кадмия хлористого, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 1,5 М водный раствор тиомочевина, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 1,1 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, хч;
- 5 М этилендиамин $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$, чда.

Лимоннокислый натрий, водный раствор аммиака и этилендиамин в реакционной смеси выполняют роль комплексообразующего агента для кадмия, а аммиак и этилендиамин – еще и щелочного агента. Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя.

Регламент процесса осаждения

В качестве материала подложек для осаждения пленок сульфида кадмия используется ситалл марки СТ-50-1.

Для осаждения пленок CdS использовали две реакционные смеси, порядок сливания реагентов в которых был следующим:

- 1) к раствору хлорида кадмия CdCl_2 добавляется цитрат натрия, аммиак, расчетное количество воды, затем вводится тиомочевина $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (аммиачно-цитратная система);
- 2) к раствору хлорида кадмия CdCl_2 добавляются этилендиамин $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$, расчетное количество воды, затем вводится тиомочевина $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (этилендиаминная система).

Процесс гидрохимического осаждения осуществляли при температуре 353 К в течение 90 мин.

В результате были получены зеркальные пленки сульфида кадмия желтого цвета с ровной, однородной и блестящей поверхностью.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

- а) осуществить гидрохимический синтез пленок сульфида кадмия из аммиачно-цитратной системы;
- б) осуществить гидрохимический синтез сульфида кадмия из этилендиаминной системы.

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание, работу выполнять в следующей последовательности:

- 1) провести расчет заданных составов реакционных смесей, результаты которого показать преподавателю;
- 2) включить термостат (термобаню) и установить на контактном термометре заданную температуру синтеза;
- 3) взять заданное число подложек из ситалла или стекла, протереть их поверхность содой, установить во фторопластовые держатели и провести подготовку их поверхности к осаждению пленок согласно п. 3.9. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду;
- 4) подготовить к работе реакторы, приготовить в них реакционные смеси, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб;
- 5) опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат или термобаню. Для каждого из них записать время начала процесса осаждения;
- 6) после окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата (термобани), извлечь держатели с подложками, промыть, просушить синтезированные пленки, запечатать их в пронумерованные пакетики согласно п. 3.10 для последующих исследований;
- 7) провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используются следующие составы реакционной смеси, моль/л:

А. $[\text{CdCl}_2] = 0,1$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,6$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,15$ (цитратная);

Б. $[\text{CdCl}_2] = 0,1$; $[\text{En}] = 0,6$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,58$ (этилендиаминовая);

В. $[\text{CdCl}_2] = 0,1$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,58$ (аммиачная);

Г. $[\text{CdCl}_2] = 0,1$; $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,34$; $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$; $[\text{CSN}_2\text{H}_4] = 0,59$ (цитратно-аммиачная).

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,1 моль/л рабочего раствора CdCl_2 в миллилитрах, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли кадмия равна 1,0 моль/л.

$$V_{\text{CdCl}_2} = \frac{50 \cdot 0,1}{1,0} = 5,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5)} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}}).$$

Реакционная смесь готовится в реакторе. Вначале в него вносят расчетный объем соли кадмия, затем вводят дистиллированную воду, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем лимоннокислого натрия. При добавлении $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ образуется осадок, который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. Далее добавляют растворы аммиака и тиомочевины. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части описываются основы гидрохимического метода синтеза сульфидов металлов, его основные достоинства, а также положения о возможных механизмах процесса, продуктах гидролитического разложения тиомочевина.

В экспериментальной части подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок сульфида кадмия, технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок сульфида свинца: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от концентрации в реакционной смеси галогенидов аммония.

Контрольные вопросы

1. Какие основные свойства проявляет тиомочевина при взаимодействии с тяжелыми металлами?
2. Возможно ли осаждение сульфида кадмия по гомогенному механизму?
3. В чем суть гидроокисной схемы осаждения пленок сульфидов металлов?
4. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе при получении сульфида металла?
5. Какова роль в реакционной смеси лимоннокислого натрия, аммиака, этилендиамина?
6. Какова технология подготовки поверхности подложек? В чем важность этой операции?
7. Почему необходим определенный порядок сливания компонентов реакционной смеси?

Лабораторная работа 5

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS

Важное место среди полупроводников принадлежит халькогенидам тяжелых металлов. Благодаря уникальному комплексу электронных и оптических свойств сульфиды свинца, кадмия на протяжении десятилетий являются базовыми материалами микро- и оптоэлектроники. Тонкопленочные сульфиды свинца и кадмия находят широкое применение в качестве фотодетекторов, фотолуминесцентных материалов, термоэлементов, солнечных элементов, сенсорных материалов, декоративных покрытий, перспективных наноструктурированных катализаторов.

В настоящее время халькогениды металлов получают как физическими (испарение в вакууме и катодное распыление), так и химическими методами (аэрозольное распыление реакционной смеси на нагретую до 400–600 К подложку или осаждение из водного раствора). Однако стоит отметить, что вакуумное получение тонкопленочных структур, обладая широким диапазоном возможностей и универсальностью, имеет существенные недостатки: требуется сложная дорогостоящая аппаратура, не обеспечивается высокая однородность свойств. В то же время гидрохимическим осаждением по сравнительно простой технологии получают наиболее фоточувствительные пленки сульфида и селенида свинца. Метод химического осаждения также позволяет легко регулировать введение в полупроводниковый слой электрически активных легирующих добавок, оказывающих большое влияние на свойства пленок.

Гидрохимический синтез фоточувствительных пленок PbS

Цель работы – получение фоточувствительных пленок сульфида свинца из цитратно-аммиачной реакционной смеси методом гидрохимического осаждения.

Фоточувствительность синтезированных пленок обеспечивается введением в реакционный раствор определенного количества добавок в виде солей NH_4Cl или NH_4I . Полученные таким образом пленки сульфида свинца фоточувствительны в видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазоне 0,4–3,0 мкм. Предполагается, что это достигается за счет процесса суперкомпенсации носителей полупроводникового материала PbS включенными в его состав галогенид-ионами (Cl^- , I^-) с приближением проводимости полупроводника к собственной.

Химические реактивы

Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида свинца используется аммиачно-цитратная система, включающая химические реактивы:

- 1,0 М водный раствор свинца уксуснокислого, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 1,5 М водный раствор тиомочевина, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 1,0 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, хч;
- 5,0 М водный раствор аммония йодистого, NH_4I , хч.

Лимоннокислый натрий в реакционной смеси выполняет роль комплексообразующего агента для свинца, а аммиак – щелочного агента. Тиомочевина выполняла роль халькогенизатора – поставщика ионов серы.

Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

- а) осуществить гидрохимический синтез пленок сульфида свинца при введении в реакционную смесь хлористого аммония (NH_4Cl);

б) осуществить гидрохимический синтез пленок сульфида свинца при введении в реакцию смесь йодистого аммония (NH_4I).

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используются следующие составы реакционной смеси, моль/л:

$$\text{А. } [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$$

$$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,3$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15;$$

$$0,20; 0,25$$

$$\text{Б. } [\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$$

$$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,3$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$$

$$[\text{NH}_4\text{I}] = 0,0; 0,05; 0,10;$$

$$0,15; 0,20; 0,25$$

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,04 моль/л рабочего раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в миллилитрах, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли свинца равна 1,0 моль/л:

$$V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = \frac{50 \cdot 0,04}{1,0} = 2,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} + V_{\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}} + V_{\text{NH}_4\text{Cl}}).$$

Реакционная смесь готовится в реакторе. Вначале в него вносят расчетный объем соли свинца, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем лимоннокислого натрия. При добавлении $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$

образуется осадок, который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. Далее добавляют растворы аммиака, галогенида аммония и тиомочевины. При высоких концентрациях галогенида аммония в растворе возможно образование нерастворимого осадка. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость. В теоретической части описываются основы гидрохимического метода синтеза сульфидов металлов, его основные достоинства, а также положения о возможных механизмах процесса, продуктах гидролитического разложения тиомочевины.

В экспериментальной части подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок сульфида свинца, технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок сульфида свинца: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от концентрации в реакционной смеси галогенидов аммония.

Контрольные вопросы

1. Какие основные свойства проявляет тиомочевина при взаимодействии с тяжелыми металлами?
2. В каких случаях осаждение сульфида свинца будет происходить по гомогенному механизму?

3. В чем суть гидроокисной схемы осаждения пленок сульфидов металлов?

4. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе?

5. Какова роль в реакционной смеси лимоннокислого натрия, аммиака?

6. Какова технология подготовки поверхности подложек? В чем важность этой операции?

7. Почему необходим определенный порядок сливания компонентов реакционной смеси?

8. Какова роль добавок в реакционную смесь галогенидов аммония?

9. Какими методами определяется толщина синтезированных пленок?

Лабораторная работа 6

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CuS и Cu_2S

Полупроводниковый сульфид меди CuS является одним из интересных материалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики. Сульфид меди нерастворим в воде и в разбавленных кислотах, в воде образует коллоидный раствор, возможно, за счет наличия примеси Cu_2S . Температура плавления $t_{\text{пл}} = 1100^\circ\text{C}$, плотность равна $3,9 \text{ г/см}^3$. Во влажном состоянии на воздухе легко окисляется до сульфата меди. Сульфид меди хорошо растворим в цианиде калия. При сильном прокаливании на воздухе или слабом прокаливании в присутствии водорода переходит в Cu_2S .

В последние годы вырос интерес к полупроводниковым тонким пленкам Cu_2S . Это обусловлено возможностью их применения как материалов солнечных элементов с селективным отражением излучения, сенсорных элементов, тонкопленочных транзисторов для панельных дисплеев, электронных и электронно-оптических чипов, нанокompозитов.

Пленки Cu_2S обладают фоточувствительностью в видимой и инфракрасной частях спектра. Использование в архитектуре покрытий на основе Cu_2S обеспечивает контролируемое оптическое отражение и пропускание солнечного излучения в видимой и инфракрасной частях спектра. Это позволяет создать благоприятный климат в здании. Осажденные пленки Cu_2S обладают оптимальным сочетанием оптических свойств и стоимости, безопасны в эксплуатации. Сульфид меди пригоден для применения в фотодетекторах и фотовольтаических приборах, в термоэлектрических генераторах преобразования энергии, в твердотельных установках криогенной электроники, в различных гетеропереходах, быстродействующих переключателях, датчиках излучения и термодатчиках.

1. Характеристика полупроводниковых соединений Cu_{2-x}S

Медь с серой образуют ряд промежуточных фаз, устойчивых при разных температурах; они описываются формулами Cu_xS ($x = 1, 0-2, 0$) и CuS . При 298 К устойчивыми являются фазы Cu_2S , $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ и CuS .

Cu_2S и CuS – типичные представители полупроводниковых халькогенидных материалов, образованных элементом подгруппы IV Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Атомы меди в этом соединении имеют в наружном слое по одному электрону, а в предпоследнем – восемнадцать, т. е. структуру внешней электронной оболочки можно изобразить как $3s^23p^63d^{10}4s^1$. Восемнадцатиелектронный слой у них не вполне стабилизированный и способен к частичной потере электронов. Медь наряду с однозарядными катионами образует двухзарядные, которые для нее более характерны.

Сульфиды Cu (I, II) представляют собой уникальную группу, у которой из-за особенностей структуры подвижность ионов в кристаллической решетке исключительно велика даже при низких температурах.

Следует отметить, что в кристаллической структуре разных фаз системы Cu–S подрешетка, состоящая из анионов серы, представляет собой жесткую основу кристалла. Подрешетка, образованная катионами меди, принимает различную форму, поскольку очень подвижные катионы Cu могут находиться в нескольких эквивалентных положениях. Наличие вакансий в подрешетке меди приводит к появлению акцепторных уровней, что обуславливает положительный тип проводимости в Cu_2S .

Исследования типа химической связи в Cu_2S с помощью измерения температурной зависимости подвижности носителей тока в интервале температур от комнатной до 200 °С показало, что рассеяние носителей тока происходит главным образом на акустических колебаниях решетки, преобладающим типом химической связи является ковалентная связь.

Независимо от кристаллической структуры электрические и оптические свойства Cu_2S определяются в основном концентрацией вакансий металла или серы, т. е. составом сульфидов.

Ширина запрещенной зоны полупроводникового соединения Cu_2S , по данным различных авторов, находится в интервале 1,7–2,0 эВ, а ширина запрещенной щели для сульфида меди CuS составляет 2,2 эВ.

Сульфид меди (I) Cu_2S относится к классу бинарных соединений, его можно рассматривать как соль одновалентной меди и сероводородной кислоты. Сульфид меди (I) в природе встречается в виде минерала халькозина (устаревшие названия: халькоцит, редрутит, медный блеск), по составу этому соединению близок минерал джюрлеит. Основные свойства представлены в табл. 3.2.

Т а б л и ц а 3.2

Основные свойства Cu_2S и $\text{Cu}_{1,94}\text{S}$

Свойство	Халькозин	Джюрлеит
Состав	Cu_2S	$\text{Cu}_{1,94}\text{S}$
Цвет	Темно-серый	Черный
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Плотность, г/см ³	5,5–5,8	5,5–5,7
Твердость	2,5–3,0	2,2–2,4

Физические свойства. Сульфид меди (I) – твердое вещество темно-серого цвета, нерастворимое в воде и этаноле; Cu_2S существует в трех кристаллических модификациях. Важной особенностью сульфидов меди является полиморфизм. Так, Cu_2S существует в трех модификациях – α , β , γ с температурами перехода модификаций: 103 °С – $\alpha \rightarrow \beta$; 437 °С – $\beta \rightarrow \gamma$ (при содержании меди 33,33 ат. %).

При нагревании на воздухе все модификации Cu_2S окисляются до CuSO_4 , CuO , SO_2 . Для Cu_2S характерна нестехиометрия. Область гомогенности $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ 33,33–33,44 ат. % Cu при 93–103 °С; $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ 33,33–36,4 ат. % Cu при 507 °С. Известны нестехиометрические фазы: Cu_{2-x}S с $0 \leq x \leq 0,02$; $0,03 \leq x \leq 0,04$; $0,04 < x < 0,1$; $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

Сульфид $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ существует в нескольких кристаллических модификациях, некоторые из них метастабильны; ниже $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается на $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$. Фазы в области составов Cu_2S – $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ – полупроводники p -типа, β - Cu_2S имеет также ионную проводимость.

Сульфид меди (II) (*моносульфид меди*) CuS , неорганическое бинарное соединение двухвалентной меди с серой, представляет собой сине-черные кристаллы, нерастворимые в воде и в разбавленных растворах кислот вещество. Встречается в природе в виде редкого минерала ковеллина. Моносульфид CuS – сине-черные кристаллы (табл. 3.2); $T_{\text{пл}} 502\text{ }^{\circ}\text{C}$ (инконгруэнтно); $C_p^0 47,86\text{ Дж}/(\text{Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{K})$; $S_{298}^0 66,6\text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$. При нагреве в вакууме выше $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ CuS разлагается до Cu_2S и паров S ; на воздухе легко окисляется до CuO , в присутствии влаги – до CuSO_4 .

Моносульфид меди CuS кристаллизуется в гексагональной сингонии. Атомы меди занимают позиции двух типов: в позициях первого типа атомы меди находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы, а в позициях второго типа атомы меди окружены тремя атомами серы. Первых (Cu^+) в два раза больше, чем вторых (Cu^{2+}). Атомы серы также разделены на две группы. В первой группе они изолированы, а во второй образуют пары S_2^{2-} .

Следует отметить, что в кристаллической структуре различных фаз системы Cu-S подрешетка, состоящая из анионов серы, представляет собой жесткую основу кристалла. Подрешетка, образованная катионами меди, принимает различную форму, поскольку очень подвижные катионы меди могут находиться в нескольких эквивалентных положениях.

Несмотря на многочисленные исследования системы Cu-S , она до настоящего времени еще полностью не изучена, так как данные рентгеновских исследований о числе фаз и об их кристаллической структуре не всегда согласуются с имеющимися вариантами диаграммы состояния. Диаграммы состояния, приведенные в справочниках, в дальнейшем неоднократно изменялись и уточнялись. Диаграмма состояния Cu-S построена по совокупности работ. В системе Cu-S кроме соединений Cu_2S и CuS существуют соединения $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, Cu_7S_4 и Cu_9S_5 . Из них соединения Cu_2S , $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$

и Cu_9S_5 обладают несколькими полиморфными модификациями: соединения Cu_2S и $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ триморфны, а соединение Cu_9S_5 диморфно.

Соединение Cu_2S плавится конгруэнтно при температуре 1130°C и имеет область гомогенности. Область гомогенности соединения Cu_2S уменьшается с температурой и при 70°C и содержании 35,65 ат. % S соединение $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (дигениг) эвтектоидно распадается с образованием фаз $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$. Фаза ковеллина является модификацией соединения CuS , фаза джарлеита, гексагонального халькозина и халькозина – модификациями соединения Cu_2S . Соединение CuS образуется по перитектической реакции при температуре 507°C : $\text{Ж} + \text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \text{CuS}$. В системе имеют место две монотектические реакции при 1104 и 812°C . Со стороны меди максимум области несмешиваемости в жидком состоянии имеет место при 1510°C . Растворимость S в Cu незначительна. Система Cu–S имеет довольно сложную фазовую диаграмму (рис. 3.14).

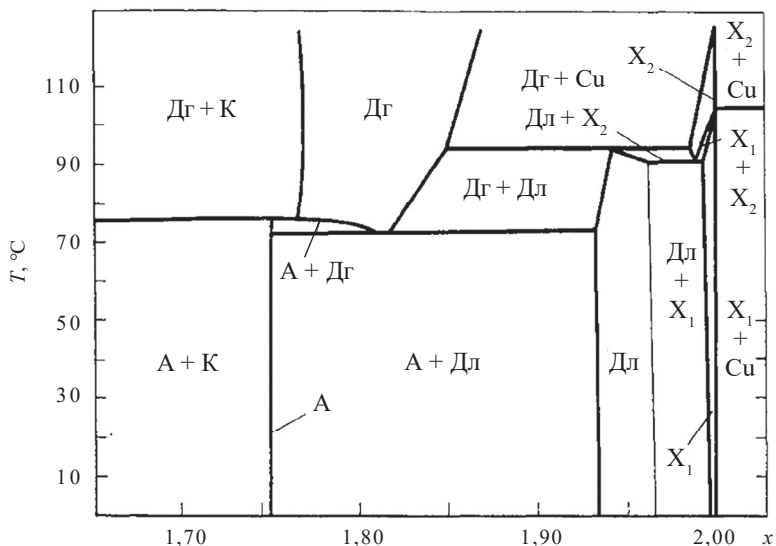


Рис. 3.14. Фазовая диаграмма системы Cu–S в области составов Cu_xS , приемлемых для создания солнечных элементов со структурой $\text{Cu}_x\text{S}-\text{CuS}$: Дг – дигениг; К – ковеллит; Дл – дюрлит; X_1 – низкотемпературный халькоцит; X_2 – высокотемпературный халькоцит; А – анилит

Следует отметить, что в кристаллической структуре различных фаз системы Cu–S подрешетка, состоящая из анионов серы, представляет собой жесткую основу кристалла. Подрешетка, образованная катионами меди, принимает различную форму, поскольку очень подвижные катионы меди могут находиться в нескольких эквивалентных положениях.

В табл. 3.3 и 3.4 приведены типы кристаллической структуры, параметры решетки и характеристика кристаллических модификаций сульфида меди.

Удельное сопротивление пленок сульфида меди меняется в очень широком диапазоне: $8 \cdot 10^{-3}$ – $5,2 \cdot 10^3$ Ом · см. С увеличением содержания серы удельное сопротивление уменьшается и наблюдается переход от высокоомного полупроводника Cu₂S к CuS с металлическими свойствами.

Т а б л и ц а 3.3

Значения параметров кристаллической решетки различных фаз Cu_xS

Параметр решетки, мм	Гексагональный сульфид меди, Cu ₂ S	Халькоцит		Орторомбический дюрлит	Гексагональный сульфид меди Cu ₂ S	Гексагональный сульфид меди Cu _{1,91} S	Тетрагональный сульфид меди Cu _{1,96} S	Псевдокубический дигенит
		Орто- ромбический	Моноклинный					
a	0,3961	1,1848	1,5246	1,571	1,5475	1,1355	0,4008	0,556
b	–	2,7330	1,1884	1,356	–	–	–	–
c	0,6722	1,3497	1,3494	2,684	1,3356	1,3506	1,1268	–

Независимо от кристаллической структуры сульфида меди его электрические и оптические свойства определяются в основном концентрацией вакансий меди, т. е. составом вещества. Сульфид меди всегда обладает проводимостью *p*-типа. С увеличением содержания серы удельное сопротивление образцов снижается и наблюдается переход от высокоомного полупроводника Cu₂S к CuS с металлическими свойствами.

**Характеристика кристаллических модификаций
сульфидов меди***

Наименование показателя	CuS	α -Cu ₂ S	β -Cu ₂ S	γ -Cu ₂ S
Сингония	Гексагональная	Ромбическая	Гексагональная	Кубическая
Параметры элементарной ячейки, нм:				
<i>A</i>	0,3796	1,119	0,389	0,5735
<i>B</i>	—	2,728	—	—
<i>C</i>	1,636	1,341	0,668	—
Число формульных единиц в ячейке	6	96	2	4
Пространственная группа	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Ab2m</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>Fm3m</i>
Плотность, г/см ³	4,68	5,81	5,78	5,6
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	–53,2	–79,6	5,61	1,21

* $\Delta H^0_{обр}$ перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при 103 °С, $\Delta H^0_{обр}$ перехода $\beta \rightarrow \gamma$ при 437 °С.

Кристаллическая структура сульфида меди с гранецентрированной кубической решеткой сульфида меди CuS (пр. гр. *P6₃/mmc*) представлена на рис. 3.15, *а* и гексагональной сингонией (рис. 3.15, *б*).

Высокоомный полупроводник сульфид меди Cu₂S (рис. 3.16) кристаллизуется в структуре халькозита (орторомбической). Атомы меди занимают позиции двух типов; в позициях первого типа атомы меди находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы, а в позициях второго типа атомы меди окружены тремя атомами серы. Первых (Cu⁺) в два раза больше, чем вторых (Cu²⁺). Атомы серы также разделены на две группы. В первой группе они изолированы, а во второй образуют пары S₂^{2–}.

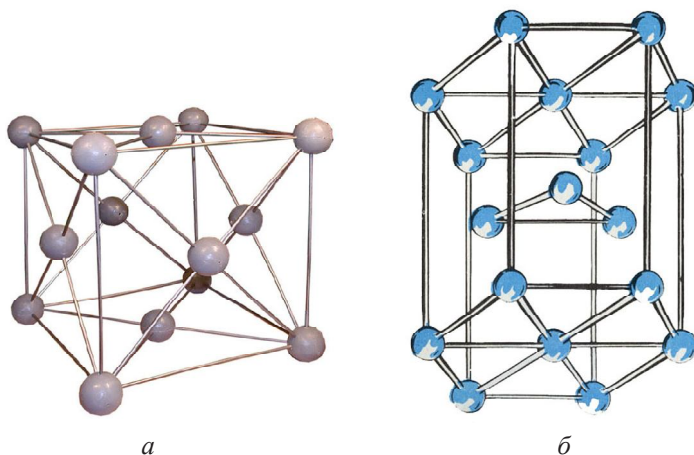


Рис. 3.15. Кубическая гранецентрированная решетка (а), гексагональная сингония (б) сульфида меди CuS

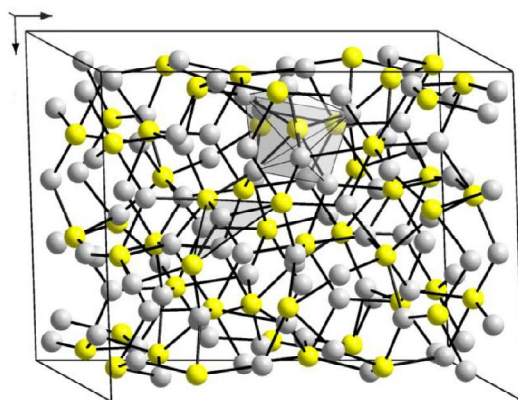


Рис. 3.16. Орторомбическая структура Cu_2S (структура халькозита)

В литературе существуют противоречивые сведения об оптических свойствах соединения Cu_xS . Оптические свойства этой системы сильно зависят от структуры и химического состава. Оптическое поглощение в пленках Cu_xS в области межзонных переходов, как правило, связано с изменением x . Значение ширины запрещенной

зоны в зависимости от значения x меняется в широком диапазоне. В структурах типа халькозита Cu_2S не прямые оптические переходы в объемных кристаллах имеют место при $h\nu = 1,2$ эВ, а прямые – при $h\nu = 2,2$ эВ. В тонких пленках Cu_2S ширина запрещенной зоны составляла 2,31 эВ.

2. Методы получения тонких пленок сульфида меди

Одной из задач, вставших перед современной полупроводниковой солнечной энергетикой, является разработка эффективных методов синтеза тонкопленочных солнечных элементов на основе халькогенидов металлов, которые обладают уникальными оптическими и электрофизическими характеристиками.

В зависимости от поставленной задачи разрабатываются и используются различные методы получения тонкопленочных элементов, позволяющие задавать и регулировать те или иные физические, оптические, кристаллографические свойства материала.

Получение качественных тонких пленок – сложная многопараметрическая задача. В качестве основных управляющих параметров процесса следует указать на кристаллографическую ориентацию подложки и качество ее поверхности, температуру подложки, скорость нанесения пленки, которая зависит как от величины пере-сыщения пара, так и от газодинамических особенностей реактора.

Существуют различные методы получения индивидуального сульфида одновалентной меди: высокотемпературный твердофазный синтез путем термоотжига шихты, состоящей из соединений меди и серы под слоем активированного угля; пиролиз; распыление; фотохимический метод; вакуумное испарение; химическое осаждение из водных растворов; послойная хемосорбция потенциалоопределяющих ионов (Cu^{2+} или Cu^+ , S^{2-}) из растворов электролитов, благодаря которой были получены наночастицы сульфида меди в объеме полимерной матрицы.

Однако необходимо помнить, что получение пленок CuS высокотемпературными методами затруднено из-за разложения сульфида меди CuS при 220 °C на Cu_2S и S.

3. Получение сульфида меди методом гидрохимического осаждения

Как известно, метод гидрохимического осаждения слоев сульфидов металлов основан на взаимодействии солей металла в щелочной среде с халькогенизатором с тиокарбамидом или его производными. Известно химическое осаждение Cu_2S из водных растворов тиокарбамидом $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, тиосульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в щелочной или кислой среде. В качестве соли меди использовали хлорид CuCl_2 или сульфат CuSO_4 . Роль комплексообразующего агента выполняла винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Однако стоит отметить, что традиционно в качестве лигандов для ионов меди исследователи применяют аммиак NH_3 и триэтаноламин $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$.

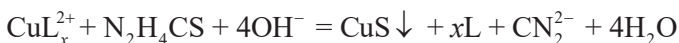
На данный момент существует большое количество работ, в которых описаны исследования влияния различных параметров, таких как pH, продолжительность осаждения, концентрация соли меди на получение тонких пленок сульфида меди.

Для создания щелочной или кислой среды выступают аммиак или соляная кислота, что оказывает влияние на структуру и морфологию поверхности пленки сульфида меди.

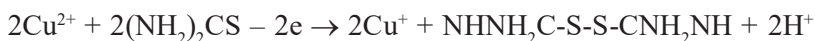
Индийскими учеными показано влияние продолжительности осаждения на толщину пленки, размер и количество зерен, формирующих слой, элементный состав, концентрацию дефектов кристаллической решетки, интенсивность рефлексов на рентгенограммах, ширину запрещенной зоны.

Целенаправленный синтез пленок Cu_xS ($1 \leq x \leq 2$) облегчается после проведения предварительных термодинамических расчетов ионных равновесий в реакционной системе и проведения комплексных кинетических исследований. Использование различных по силе и дентантности комплексообразующих агентов оказывает значительное влияние на количество свободных ионов металла в водном растворе, а следовательно, на скорость, механизм протекания процесса и морфологические особенности формирования тонкопленочного сульфида меди.

При взаимодействии смеси раствора сульфата меди CuSO_4 и комплексообразующих агентов L (NH_3 , Ac^- , SCN^- , En , Cit^{3-}) с тиокарбамидом протекает следующая химическая реакция с образованием CuS :



Стоит отметить, что в системе возможно полное или частичное восстановление Cu (II) до одновалентного состояния тиокарбамидом, обладающим относительно высоким восстановительным потенциалом ($-0,42$ В). При этом основным продуктом окисления тиокарбамида является формамидиндисульфид:



Введение гидроксилamina солянокислого $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ за счет высокого восстановительного потенциала $-3,04$ В обеспечивает присутствие в растворе ионов одновалентной меди Cu^+ .

Для оценки возможности образования сульфидов CuS , Cu_2S и сопутствующих примесных фаз $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCN_2 , CuOH и Cu_2CN_2 возникает необходимость найти граничные условия их образования. Для количественного описания условий образования упомянутых труднорастворимых соединений был использован термодинамический подход с учетом размера критических зародышей.

Долевые концентрации комплексных форм меди от величины рН для систем $\text{Cu}^{2+} - L - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}^+ - L - \text{H}_2\text{O}$, содержащих исследуемые лиганды при концентрации соли меди (II), равной $0,005$ моль/л, в графической форме представлены на рис. 3.17–3.21.

Из рис. 3.17, а видно, что до рН = $12,5$ ионы меди в водном растворе присутствуют в основном в форме $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ (до $0,75$). В ацетатной системе (см. рис. 3.18, а) до рН ≤ 7 превалируют комплексы CuAc^+ ($0,55$) и CuAc_2 ($0,35$), а в цитратной – CuCit^{2-} ($0,80$) (см. рис. 3.21, а). Роданидная система (см. рис. 3.19, а) содержит в основном комплекс $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ ($0,95$), а этилендиаминовая до рН ≤ 13 содержит только $\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$ (100%) (см. рис. 3.20, а). Существование гидроксокомплексов меди $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ при использовании в качестве лигандов цитрат-, ацетат-, роданид-ионов и аммиака возможно в значительных количествах ($> 0,90$) при рН > 13 . При использовании этилендиамина как комплексообразующего агента для ионов

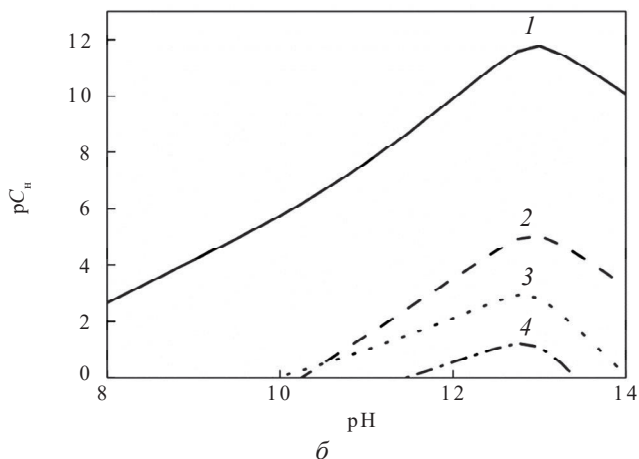
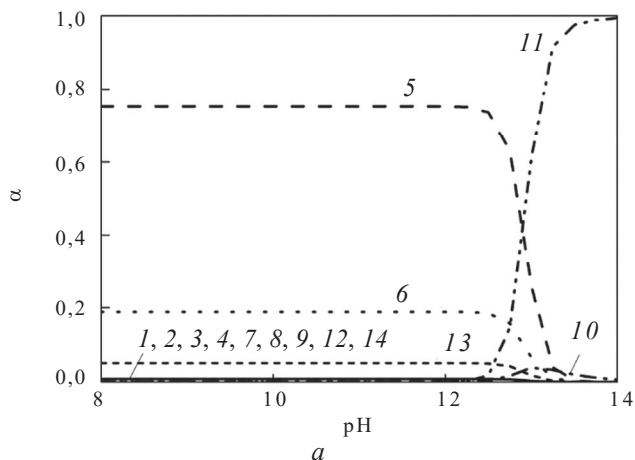


Рис. 3.17. Долевые концентрации образующихся при 298 К в реакционной системе $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ комплексов Cu^{2+} (1), CuNH_3^{2+} (2), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ (3), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ (4), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (5), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ (6), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (7), CuOH^+ (8), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (9), $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (10), $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (11), CuNH_3^+ (12), $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ (13), CuOH (14) (а); граничные условия образования в системе CuS (1), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2), Cu_2S (3) и CuOH (4) с учетом кристаллизационного фактора (б).

Расчет выполнен при $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,005$ моль/л

меди (II) доля образующегося гидроксокомплекса $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ увеличивается до 0,20 в интервале $\text{pH} = 13\text{--}14$.

Таким образом, анализ ионных равновесий показывает, что в аммиачных водных растворах при значениях pH выше 11,0 преобладающими являются комплексы $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, а в ацетатной системе при pH около 5,5 – CuAc^+ , влияние которых на морфологию осажденных тонкопленочных слоев сульфида меди предполагалось исследовать в настоящей работе.

Термодинамическая оценка, выполненная в аммиачной системе при концентрациях $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,005$ моль/л и температуре 298 К с учетом кристаллизационного фактора, приведена на рис. 3.17, б. Концентрационная область в аммиачной системе, заключенная между кривыми 1 и 2, соответствует образованию одной фазы – CuS , а между 3 и 4 – Cu_2S . В области pH , расположенной ниже кривой 2, возможно совместное образование CuS и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а ниже кривой 4 – соосаждение Cu_2S и CuOH . Расчетom установлена невозможность образования цианамидов меди CuCN_2 и Cu_2CN_2 .

В ацетатной системе (см. рис. 3.18, б) видно, что преобладают комплексные соединения двухвалентной меди (CuAc^+ , CuAc_2) и гидроксокомплексы (CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$), при этом возможно образование сульфида CuS (1) и примесной фазы гидроксида $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2).

Роданидная система (см. рис. 3.19, б) содержит большое количество как двух-, так и одновалентных комплексов меди, поэтому на зависимости $\text{pC}_n = f(\text{pH})$ наблюдается возможность образования сульфидов CuS (1) и Cu_2S (3), гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2) и CuOH (4), а также цианамида CuCN_2 (5).

Зависимость положения границы образования CuS и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в системе $\text{CuSO}_4 - \text{En} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ с учетом комплексных соединений как одно-, так и двухвалентной меди показана на рис. 3.20, б. Из рисунка ясно, что можно получить пленки CuS в области pH водных растворов от 9,5 до 12,5, а в более щелочной среде ($\text{pH} > 12,5$) помимо сульфида появляется вероятность образования гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

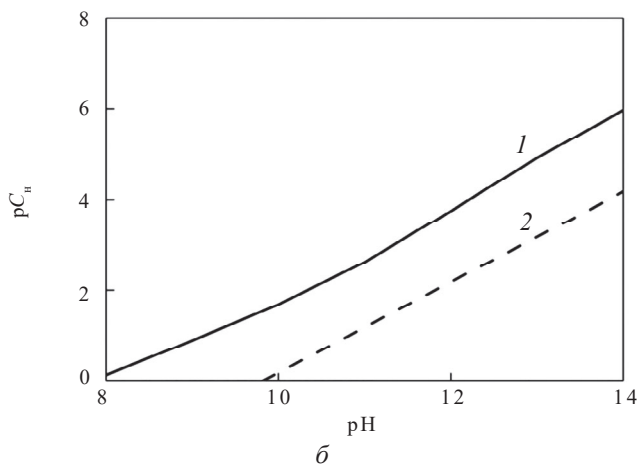
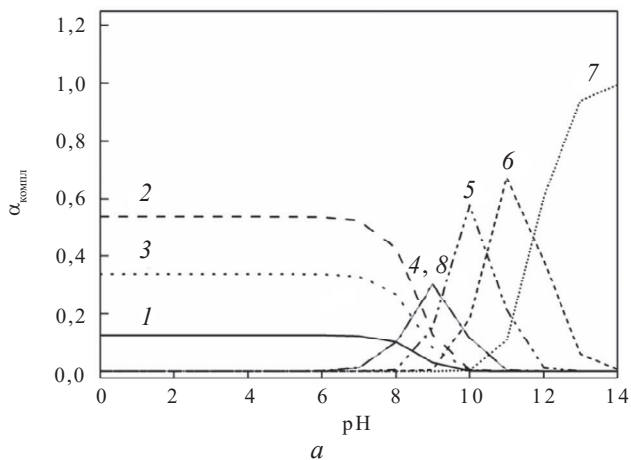


Рис. 3.18. Долевые концентрации образующихся при 298 К в реакционной системе $\text{CuSO}_4 - \text{NaAc} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ комплексов Cu^{2+} (1), CuAc^+ (2), $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (3), CuOH^+ (4), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (5), $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (6), $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (7), CuOH (8) (а); граничные условия образования в системе CuS (1), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2) с учетом кристаллизационного фактора (б). Расчет выполнен при $[\text{NaAc}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,005$ моль/л

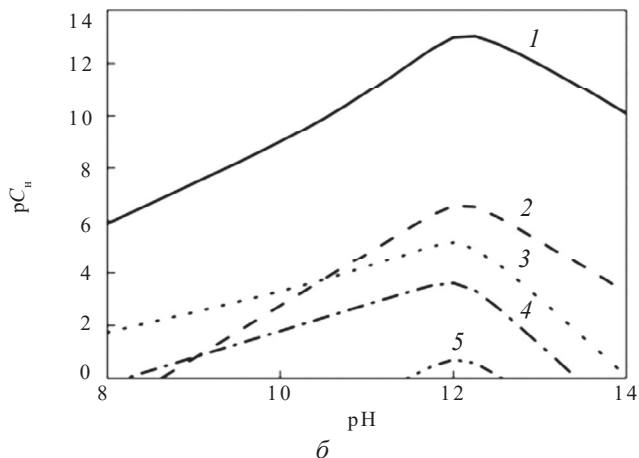
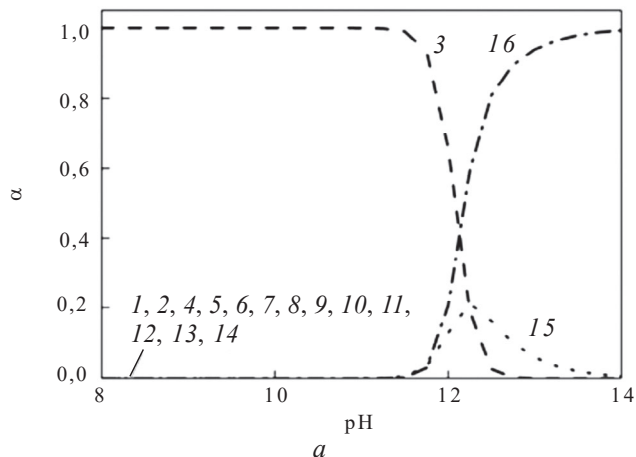


Рис. 3.19. Долевые концентрации образующихся при 298 К в реакционной системе $\text{CuSO}_4 - \text{NaSCN} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ комплексов Cu^{2+} (1), CuSCN (2), $\text{Cu}(\text{SCN})_2^-$ (3), $\text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$ (4), $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$ (5), $\text{Cu}(\text{SCN})_5^{4-}$ (6), $\text{Cu}(\text{SCN})_6^{5-}$ (7), CuOH (8), CuSCN^+ (9), $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ (10), $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$ (11), $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ (12), CuOH^+ (13), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (14), $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (15), $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$ (16) (а); граничные условия образования в системе CuS (1), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2), Cu_2S (3), CuOH (4) и CuCN_2 (5) с учетом кристаллизационного фактора (б). Расчет выполнен при $[\text{NaSCN}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,005$ моль/л

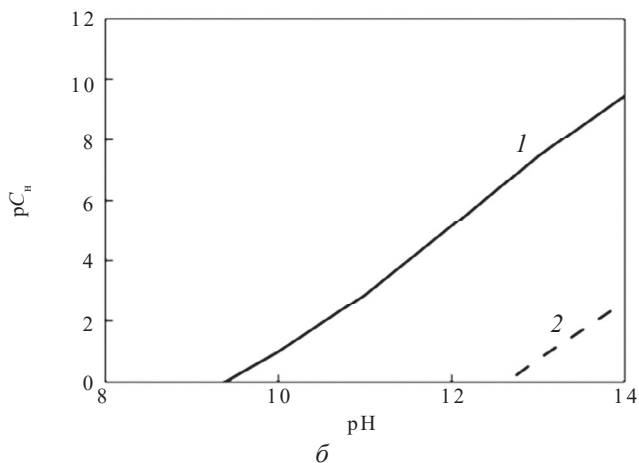
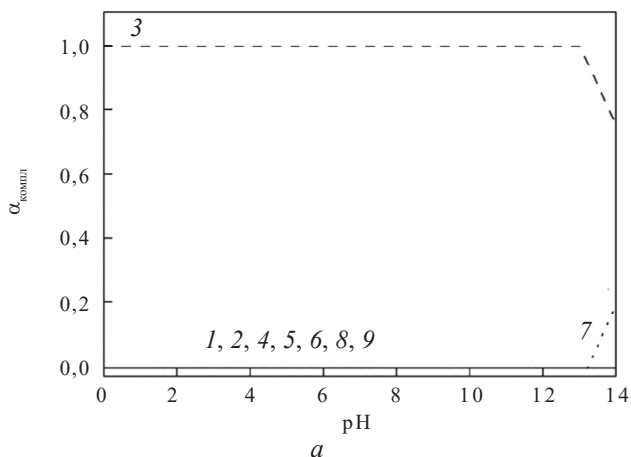


Рис. 3.20. Долевые концентрации образующихся при 298 К в реакционной системе $\text{CuSO}_4 - \text{En} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ комплексов Cu^{2+} (1), CuEn^{2+} (2), $\text{Cu}(\text{En})_2^{2+}$ (3), CuOH^+ (4), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (5), $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (6), $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (7), CuEn^+ (8), CuOH (9) (а); граничные условия образования в системе CuS (1), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2) с учетом кристаллизационного фактора (б). Расчет выполнен при $[\text{En}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,005$ моль/л

Результаты расчетов начальной концентрации металла в зависимости от pH среды в системе $\text{CuSO}_4 - \text{Cit}^{3-} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ при 298 К с учетом образования критического зародыша показаны на рис. 3.21, б. Область образования твердофазного сульфида CuS ограничена линиями 1 и 2, между линиями 2 и 3 возможно загрязнение сульфида меди гидроксидом $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а ниже кривой 3 появляется возможность осаждения еще и цианмида CuCN_2 . При показателях начальных концентраций соли металла выше линии 1 образование твердых фаз CuS и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ невозможно.

Результаты расчетов позволили обоснованно выбрать pH-область и концентрации компонентов реакционных систем $\text{CuSO}_4 - L - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ($L - \text{NH}_3$, Ac^- , SCN^- , En , Cit^{3-}), необходимые для синтеза порошков и пленок сульфидов меди (I, II). Изменение температуры гидрохимического синтеза позволяет несколько расширить или сузить область осаждения сульфида меди.

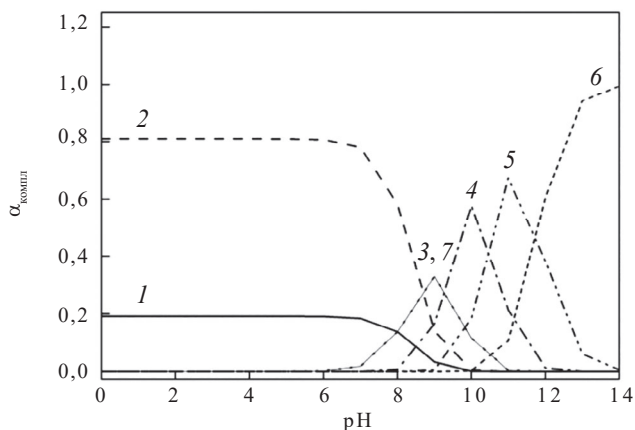
Для сопоставления результатов проведенных термодинамических расчетов и выяснения влияния природы лиганда на формирование тонкопленочной структуры сульфида меди были выбраны реакционные системы с различающимися значениями pH среды (аммиачная и ацетатная) с pH осаждения соответственно 11,45 и 5,35.

4. Методика гидрохимического синтеза пленок CuS

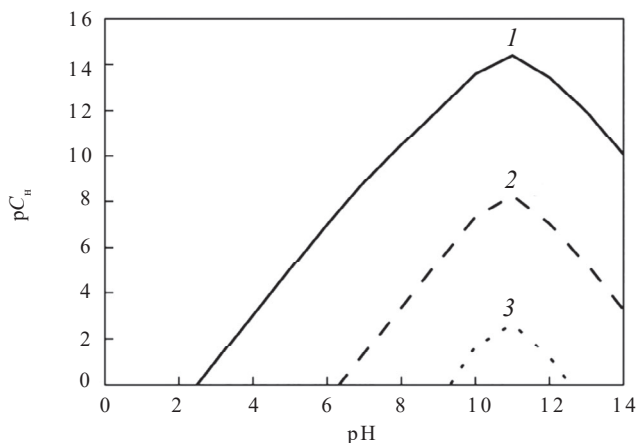
Химические реактивы

Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида меди Cu_{2-x}S ($x = 1-2$) используют следующие химические реактивы:

- 1,0 М водный раствор меди азотнокислой, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, хч;
- 1,0 М водный раствор меди сернокислой, CuSO_4 , хч;
- 2,0 М водный раствор меди сернокислой, CuCl_2 , хч;
- 1,5 М водный раствор тиомочевины, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 0,5 М гидроксилламин солянокислый, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, чда;
- 5 М этилендиамин, $(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$, чда;



a



б

Рис. 3.21. Долевые концентрации образующихся при 298 К в реакционной системе $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ комплексов Cu^{2+} (1), CuCit^- (2), CuOH^+ (3), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (4), $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (5), $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ (6), CuOH (7) (a); граничные условия образования в системе CuS (1), $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (2), CuCN_2 (3) с учетом кристаллизационного фактора (б).

Расчет выполнен при $[\text{Na}_3\text{Cit}] = 1,0$ моль/л, $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0,005$ моль/л

- 4М ацетат натрия, NaCH_3COO , чда;
- укусная кислота, HCH_3COO , конц.

Водный раствор аммиака и этилендиамин в реакционной смеси выполняют одновременно роль комплексообразующего и щелочного агента. При использовании реакционной смеси с $\text{pH} = 5,35\text{--}5,4$ ацетат натрия выполнял роль лиганда для ионов меди.

Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя.

Регламент процесса осаждения

В качестве материала подложек для осаждения пленок сульфида меди (I, II) используется ситалл марки СТ-50-1.

Для осаждения пленок CuS необходимо использовать реакционную смесь, порядок сливания реагентов в которой следующий:

1) к раствору хлорида кадмия CuCl_2 добавляют этилендиамин $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_8$, расчетное количество воды, затем вводят тиокарбамид $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (этилендиаминная система).

Процесс гидрохимического осаждения осуществляют при температуре 353 К в течение 90 мин. Пленки имеют цвет от сероватого до темно-синего;

2) для осаждения пленок Cu_2S используют реакционную смесь, порядок сливания реагентов в которой следующий: к раствору нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (CuSO_4 или CuCl_2) добавляют аммиак, затем – раствор гидроксилamina до обесцвечивания аммиаката, что свидетельствует о полном восстановлении двухвалентной меди до одновалентной, расчетное количество воды, последним вводится тиокарбамид $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$. Процесс гидрохимического осаждения осуществляют при температуре 348 К в течение 60 мин. В результате должны быть получены зеркальные пленки сульфида меди коричневатого цвета с ровной, однородной и блестящей поверхностью;

3) для осаждения пленок Cu_2S используют реакционную смесь, порядок сливания реагентов в которой следующий: к раствору нитрата меди CuSO_4 добавляют ацетат натрия, необходимое количество воды, вводятся тиокарбамид $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, pH реакционной смеси

доводят уксусной кислотой до 5,35–5,4. Процесс гидрохимического осаждения осуществляют при температуре 353 К в течение 45 мин.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

а) гидрохимический синтез сульфида меди CuS осуществить из этилендиаминной системы;

б) гидрохимический синтез пленок сульфида меди Cu_2S осуществить из гидроксиламмиачной системы при использовании соли меди с различным анионом;

в) гидрохимический синтез пленок сульфида меди Cu_2S осуществить из ацетатной системы.

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание на работу, выполнять ее необходимо в следующей последовательности:

1) провести расчет заданных составов реакционных смесей, результаты показать преподавателю;

2) включить термостат (термобаню) и установить на контактном термометре заданную температуру синтеза;

3) взять заданное число подложек из ситалла или стекла, протереть их поверхность содой, установить во фторопластовые держатели и провести подготовку их поверхности к осаждению пленок согласно п. 3.9. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду;

4) подготовить к работе реакторы, приготовить в них реакционные смеси, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб;

5) опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат или термобаню. Для каждого из них записать время начала процесса осаждения;

6) после окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата (термобани), извлечь держатели с подложками, промыть, просушить синтезированные пленки, запечатать их в пронумерованные пакетики согласно п. 3.10 для последующих исследований;

7) провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используются следующие составы реакционной смеси, моль/л:

$$\text{А. } [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,005$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,005$$

$$\text{Б. } [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] = 0,04$$

$$[(\text{NH}_2)_2(\text{CH}_2)_2] = 0,3$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$$

$$\text{В. } [\text{CuSO}_4] = 0,04$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,0$$

$$[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}] = 0,04$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,40$$

$$\text{Г. } [\text{CuSO}_4] = 0,03$$

$$[\text{NaCH}_3\text{COO}] = 2,0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,016$$

$$\text{pH} = 5,35\text{--}5,4 (\text{HCH}_3\text{COO})$$

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,04 моль/л рабочего раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в миллилитрах, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли меди равна 1,0 моль/л.

$$V_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = \frac{50 \cdot 0,04}{1,0} = 2,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}}).$$

Реакционная смесь готовится в реакторе. Вначале в него вносят расчетный объем соли меди, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем аммиака (этилендиамина) и тиомочевины. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

При приготовлении ацетатной реакционной смеси в реактор вводят расчетный объем соли меди, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем ацетата натрия, тиомочевины и на рН-метре устанавливают $\text{pH} = 5,35\text{--}5,4$ концентрированной уксусной кислотой. Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части описываются основы гидрохимического метода синтеза сульфидов металлов, его основные достоинства, а также положения о возможных механизмах процесса, продуктах гидролитического разложения тиомочевины.

В экспериментальной части подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок сульфида меди (I, II), технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок сульфида меди (I, II): цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от соли меди в реакционной смеси, или pH среды.

Контрольные вопросы

1. Где применяются пленки сульфида меди (I, II)?
2. В каких пределах изменяется ширина запрещенной зоны сульфида меди и почему?
3. В каком виде встречается сульфид меди (I) в природе?
4. Какие модификации Cu_2S вы знаете? Насколько они устойчивы при нагреве?
5. Какие методы получения сульфида меди вам известны?
6. Гидрохимическое осаждение сульфида меди идет по гомогенному или гетерогенному механизму?
7. В чем суть гидроокисной схемы осаждения пленок сульфидов металлов?
8. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе при получении сульфида меди (I, II)?
9. Какую роль выполняет гидроксиламин?
10. Какова роль в реакционной смеси аммиака, этилендиамина, ацетата натрия?
11. Какова технология подготовки поверхности подложек? В чем важность этой операции?
12. Почему необходим определенный порядок сливания компонентов реакционной смеси?

Лабораторная работа 7

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbSe

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

Среди широко используемых материалов, чувствительных к ИК-излучению, особое место занимают твердые растворы замещения на основе халькогенидов металлов. Используемые в настоящее время в наиболее информативном среднем (3–5 мкм) и дальнем (5–14 мкм) ИК-диапазонах твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (КРТ), $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ (СОТ) отличаются отсутствием стабильности полупроводниковых свойств, требуют для своего получения сложного технологического оборудования и имеют высокую коммерческую стоимость. Актуальной задачей является создание и разработка технологии синтеза альтернативных им соединений. К их числу следует отнести твердые растворы замещения $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$. Уникальность этих материалов заключается в присущей им инверсии зон проводимости, в результате чего наблюдаются уменьшение ширины запрещенной зоны и сдвиг диапазона спектральной чувствительности в длинноволновую область спектра.

1. Материалы для детекторов среднего ИК-диапазона

Тепловидение в наши дни оказывает все большее влияние на уровень развития техники, технологий, решения проблем обороны страны, безопасности жизнедеятельности, защиты окружающей среды, медицинской диагностики. В настоящее время можно выделить две основные тенденции в создании фоточувствительных материалов для ИК-области спектра. Первая связана с дальнейшим совершенствованием технологии уже достаточно хорошо

изученных материалов (Si, CdS, PbS, InSb), вторая – с поиском новых полупроводниковых материалов и разработкой методов целенаправленного воздействия на их электрофизические свойства.

Современные ИК-системы работают в следующих окнах прозрачности атмосферы: 0,95–1,8; 2,1–2,4; 3,0–5,0; 8–14 мкм. В связи с этим разработка приемников излучения ориентирована в первую очередь для этих участков спектра. Наиболее информативны два последних, классифицируемых как средний и дальний ИК-диапазоны. Именно детекторы для этих интервалов длин волн способны обеспечить решение большинства задач ИК-техники.

В настоящее время в качестве материалов приемников ИК-излучения среднего и дальнего диапазонов используются элементарные и бинарные полупроводники: PbS (до 3,5 мкм), InSb (до 7,0 мкм), Ge, легированный Au, Hg или Zn (до 14,0 мкм).

2. Структура, состав, полупроводниковые свойства PbSe

Рассмотрим структурные особенности и свойства пленок PbSe. Селенид свинца имеет плотность 6,179 г/см³ и плавится при температуре 1065 °С.

Для PbSe, как и для всех халькогенидов свинца, максимум на кривой ликвидуса смещен в сторону избыточного содержания селена относительно стехиометрии и приходится на 50,005–50,0075 ат. % Se. Область гомогенности простирается как в сторону избытка свинца (*n*-тип материала), так и в сторону избытка селена, обеспечивая PbSe *p*-тип проводимости.

Преобладающими собственными дефектами в PbSe *n*-типа являются атомы свинца в междоузлиях, а для *p*-типа – однократно ионизированные вакансии свинца. Максимальная концентрация электронов в образцах, насыщенных свинцом, составляет $2,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1223 К. Максимальная концентрация дырок в образцах, насыщенных селеном, равна $2,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 1073 К. С понижением температуры концентрации электронов и «дырок» падают и при 673 К составляют соответственно $5,8 \cdot 10^{17}$ и $3,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Химическая связь в соединениях $A^{IV}B^{VI}$ имеет ионно-ковалентный характер. PbSe кристаллизуется в кубической решетке типа NaCl с параметром решетки $a = 6,124 \text{ \AA}$, тип связи в решетке – комбинация ковалентного и ионного взаимодействий с небольшой долей металлического характера. «Металлизация» связи, способствующая уменьшению ширины запрещенной зоны и энергии связи валентных электронов, стабилизирует кубическую структуру. Кристалл PbSe можно представить как образование двух гранецентрированных кубических решеток; в узлах одной из них расположены атомы свинца, в узлах другой – атомы селена (рис. 3.22).

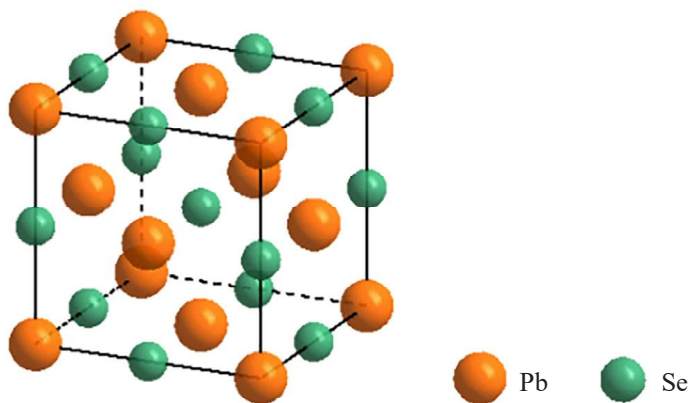


Рис. 3.22. Кубическая структура селенида свинца PbSe.
Тип B1 (NaCl), пространственная группа $Fm\bar{3}m$

В этой элементарной ячейке любой атом свинца находится в ближайшем октаэдрическом окружении шести атомов селена, а любой атом селена – в таком же окружении шести атомов металла.

Данные о кристаллических структурах и электрофизических свойствах PbSe приведены в табл. 3.5.

Специфической особенностью PbSe является отрицательный температурный коэффициент ширины запрещенной зоны $\frac{dE_g}{dT}$. Если при 290 К E_g составляет 0,27 эВ, то при 77 К она снижается до 0,17 эВ, а при 4 К – до 0,15 эВ.

Т а б л и ц а 3.5

**Кристаллическая структура,
физические и электрофизические свойства PbSe при 300 К**

Свойство	PbSe
Сингония	Кубическая (β)
Пространственная группа	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$
Структурный тип	NaCl (B1)
Период решетки	$a, \text{\AA}$
	6,124
Плотность, г/см ³	6,179
Показатель преломления	$n_1 = 4,6^*$ $n_2 = 5,0^*$ ($\lambda = 2,5$ мкм)
Коэффициент теплового расширения, $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_a = 26$ $\alpha_b = 35$ $\alpha_c = 26$
Теплопроводность, 10^{-3} кал/(см \cdot с \cdot К)	—
Тип проводимости	p
Ширина запрещенной зоны, $\Delta E_g, \text{эВ/К}$	0,9
Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны, $d\Delta E_g/dT, 10^{-4} \text{эВ/К}$	—
Собственная концентрация носителей, см ⁻³	10^{14}
Подвижность носителей заряда, см ² /(В \cdot с):	
дырок	115**
электронов	—

* Для двух направлений, перпендикулярных оси c .

** В направлении, перпендикулярном оси c .

3. Фотоэлектрические свойства, области применения PbSe

Селенид свинца занял прочное место на рынке ИК-детекторов – самых массовых приборов ближнего и среднего инфракрасного диапазона. Этому способствуют относительно небольшая ширина запрещенной зоны PbSe и достигнутые результаты в области совершенствования технологий его получения. В первую очередь это относится к гидрохимическому способу синтеза. Несколько десятков фирм Европы, США, Японии, России организовали массовое производство приемников ИК-излучения на основе селенида свинца для различных систем тепловидения как военного (тепловые головки самонаведения, противотанковые прицелы, системы управления современным вооружением в авиации, наблюдения из космоса за подводными лодками и др.), так и гражданского назначения (противопожарные и охранные системы, приборы экологического контроля, спектрального анализа, медицинской диагностики и др.). Важной их особенностью являются высокие пороговые характеристики при относительно доступной цене. Перспективное направление – создание матричных систем на PbSe для тепловизионной аппаратуры.

В табл. 3.6 приведены типичные параметры слоев PbSe, осажденных по гидрохимической технологии с последующей термообработкой при 330–360 °С.

Т а б л и ц а 3.6

Типичные пороговые параметры химически осажденных пленок PbSe

Параметр	Рабочая температура, К		
	77	195	293
Обнаружительная способность D^* (537, 1200, 1), $\text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$	$(3-9) \cdot 10^9$	$(4-10) \cdot 10^9$	$(3-10) \cdot 10^8$
Обнаружительная способность в λ_{max} , $\text{см} \cdot \text{Гц}^{1/2} \cdot \text{Вт}^{-1}$	$(1,5-4) \cdot 10^{10}$	$(2-5,5) \cdot 10^{10}$	$(2-7) \cdot 10^9$

Параметр	Рабочая температура, К		
	77	195	293
Темновое сопротивление, R_m , МОм	1,0–10	1,0–20	0,3–10
Постоянная времени, τ , мкс	50–120	< 30	< 5
Максимум спектральной характеристики, λ_{\max} , мкм	4,2–4,6	4,0–4,4	3,5–3,8
Правая граница спектральной характеристики, $\lambda_{0,1}$, мкм	5,7–6,0	5,1–5,5	4,5–4,8

Как видно из таблицы, пленки PbSe имеют для спектрального диапазона, в котором они используются, высокие значения обнаружительной способности при малой постоянной времени.

С понижением рабочей температуры до 195 К наблюдается примерно на порядок увеличение обнаружительной способности пленок. При 77 К (азотное охлаждение) правая граница фоточувствительности PbSe составляет около 6,0 мкм, сдвигаясь на 1,2 мкм в длинноволновую область спектра по сравнению с данными, полученными при комнатной температуре.

Перспективными разработками являются оптические газоанализаторы на PbSe, которые способны по полосам поглощения анализировать в атмосфере довольно низкие концентрации CO, SO₂, NO₂, других токсичных газов.

4. 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. В связи с широким практическим использованием более всего изучены физические методы получения селенида свинца.

Первые фоторезисторы на основе PbSe были изготовлены методом испарения в вакууме на стеклянные подложки О. Симпсоном, Т. С. Моссом и Р. П. Чесмером. Эти детекторы обладали хорошей фоточувствительностью только при температурах ниже 195 К.

Л. Н. Курбатовым сделан очень обстоятельный и полный обзор, посвященный вопросам получения пленок селенида свинца. Из него следует, что на начальном этапе разработки технологии тонкопленочного синтеза PbSe использовался именно метод термического испарения.

На современном оборудовании методом термического испарения в вакууме изготавливались многоэлементные структуры на окисленном кремнии в контролируемом потоке кислорода и паров йода PbSe. Несколько позже лидирующее положение занял метод химического осаждения пленок. Успехи в области совершенствования этой технологии позволили к настоящему времени создать фотодетекторы на основе PbSe, обнаружительная способность которых при неглубоком охлаждении близка к теоретическому пределу, отличаясь от него не более чем на 30 %. В то же время продолжают активно развиваться и другие методы синтеза PbSe с изучением его структуры и свойств: термическое испарение, пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке, электрохимическое осаждение, осаждение из паровой фазы за счет электронно-лучевого и лазерного испарения, молекулярно-лучевая эпитаксия. Актуальны исследования PbSe в наноструктурированном состоянии и новые области его использования.

Большинство перечисленных методов синтеза PbSe обладают общими недостатками, связанными с высокотемпературным характером процессов, лежащих в их основе, и использованием достаточно сложного технологического оборудования для создания глубокого вакуума и т. п. Это, с одной стороны, сужает возможности получения метастабильных фаз, легирования материалов, а с другой – удорожает их синтез. Более простыми и менее энергоемкими,

с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств, являются методы электрохимического и коллоидно-химического осаждения, последний из которых подробно будет рассмотрен в следующем разделе. Их привлекательной особенностью является возможность эффективного контроля состава и морфологии пленок, гибкого регулирования их электрофизических свойств. При получении пленок PbSe коллоидно-химическим (гидрохимическим) методом достигнуты впечатляющие результаты.

5. Гидрохимическое осаждение пленок селенидов металлов

Рассмотренные выше физические методы получения пленок селенидов металлов, несмотря на ряд слабых сторон (требование высоких температур или вакуума, неоднородность характеристик пленок по площади подложки, трудности нанесения слоев на поверхности сложной конфигурации, дорогостоящее оборудование), безусловно, обладают широким диапазоном возможностей. Кроме того, при сравнении исследователями достоинств и недостатков физических и химических методов справедливо заостряется внимание на невозможности получения полупроводниковых материалов химическим способом такой же степени чистоты, какую удастся обеспечивать вакуумным испарением или молекулярно-лучевой эпитаксией. Однако в то же время на примере создания ИК-детекторов на основе PbS и PbSe доказано, что этот недостаток химического способа может стать его достоинством, так как именно химическим осаждением получены наиболее фоточувствительные слои данных материалов.

Гидрохимический метод синтеза в последние годы вновь привлекает к себе внимание благодаря ряду своих достоинств, показанных в ранее изданной монографии (Марков В. Ф. Екатеринбург, 2006). Для реализации гидрохимического осаждения пленок не требуется сложного и дорогостоящего оборудования, высоких температур и вакуума. Процесс осаждения слоев может протекать даже при температурах ниже комнатных. Например, в работе описано

получение пленки PbSe при 5 °С. Слои могут осаждаться на подложки различной природы и любой геометрической конфигурации, а число подложек в одном реакторе может достигать до 12. Метод позволяет гибко проводить легирование по ходу процесса, в том числе соединениями органической природы. Варьируя состав реакционной смеси, pH, температуру процесса, можно легко изменять толщину и морфологию пленки. Еще одним очень важным преимуществом гидрохимического осаждения, учитывая его «мягкохимическую» природу, является возможность получения метастабильных термодинамически неравновесных соединений, например, пересыщенных твердых растворов замещения.

Сутью метода химического осаждения пленок селенидов металлов из водных растворов является химическая реакция между солью металла и халькогенизатором – веществом, способным при своем разложении поставлять в раствор селеносодержащие ионы. В качестве халькогенизатора чаще всего используют селеномочевину или селеносульфат натрия. Реакционная смесь содержит также щелочной и комплексообразующие агенты. Первый из них используется для обеспечения требуемого уровня pH, а вторые – для контролирования количества ионов металлов, выделяемых при диссоциации комплексных соединений металла и, следовательно, для снижения скорости процесса, позволяющего формировать пленочную структуру. Из щелочных агентов применяют КОН, NaOH, аммиак, этилендиамин, гидразин. В качестве лигандов для осаждаемых металлов наиболее часто используют цитрат-, ацетат-, галогенид-ионы, аммиак, трилон Б и др. Это отражено во многих патентах. Одной из проблем при использовании селеномочевины является ее неустойчивость в присутствии кислорода воздуха. Для ее решения в реакционную смесь вводят ингибиторы окисления, в качестве которых наиболее эффективны сульфит натрия или аскорбиновая кислота.

Вопрос формирования рецептуры реакционной смеси является одним из ключевых для получения высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbSe. Так, сравнительные исследования использования селеномочевины и селеносульфата для осаждения селенида свинца показали, что при прочих близких пороговых параметрах

пленок характеристика их спектральной чувствительности в случае применения Na_2SeSO_3 сдвинута в более коротковолновую область спектра. Возможно, с этим связано то, что в большинстве используемых в настоящее время рецептов предпочтение в качестве халькогенизатора отдается селеномочевине.

Процесс осаждения сульфидов и селенидов металлов тио- и селеноамидами реализуется через коллоидно-химическую стадию и представляет собой совокупность топохимических автокаталитических реакций, механизм которых не до конца ясен. Толщина осаждаемых пленок, их фазовый состав, преимущественная ориентация микрокристаллов на подложке, электрофизические свойства определяются условиями синтеза, т. е. составом реакционной смеси, температурой процесса, порядком сливания реагентов, предысторией используемых растворов, способом предварительной обработки, материалом подложки и некоторых других факторов. Однако до настоящего времени не разработаны физико-химические условия целенаправленного синтеза, до конца не выявлены взаимосвязи между составом реакционной смеси, структурой и фотоэлектрическими свойствами осаждаемых пленок. Большинство исследователей при синтезе по-прежнему используют рецептурный подход.

При анализе условий образования селенидов металлов логично использовать те же критерии, что и для сульфидов. Его основой является кинетико-термодинамический подход, базирующийся на предположении об обратимом характере разложения селеномочевины. Подробная методика, позволяющая до начала проведения эксперимента по осаждению селенида металла определить возможные области его образования в зависимости от pH, концентраций лиганда, халькогенизатора и соли металла в реакционной смеси, рассмотрена в лабораторной работе 1.

Представления о механизме взаимодействия халькогенизатора (селеномочевины) с солью металла (свинца, олова) можно свести к следующим утверждениям:

1) селенид металла образуется в результате распада образовавшегося в растворе селеномочевинного комплекса металла,

в котором образовалась координационная связь атом металла – атом селена;

2) селенид металла образуется в результате взаимодействия селеномочевины с гидроокисью металла в результате ее селенизации;

3) селенид металла образуется в результате взаимодействия в растворе ионов металла с ионами Se^{2-} , которые возникают при гидролитическом разложении селеномочевины.

Бесспорных доказательств в пользу той или иной гипотезы нет, однако с точки зрения возможности прогнозирования условий образования селенида металла более плодотворным видится подход, представляющий ионный характер взаимодействия металла и Se^{2-} -ионов, образующихся в результате гидролитического разложения селеномочевины. Константа равновесия этого процесса может быть записана в виде

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{Se}][\text{H}_2\text{CN}_2]}{[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}]} = \frac{[\text{Se}^{2-}]_p[\text{CN}_2^{2-}]_p[\text{H}_3\text{O}^+]_p^4}{[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}]_p k_{\text{H}_2\text{Se}} k_{\text{H}_2\text{CN}_2}}.$$

Химический синтез пленок PbSe проводят из цитратно-аммиачной системы при комнатной температуре с использованием в качестве халькогенизатора селеномочевины либо с диметилселеномочевинной в водных растворах или из водно-спиртовых смесей в температурном диапазоне 5–40 °С с добавкой мышьяка. Иногда в качестве щелочного агента используют гидразин. Фоточувствительные пленки селенида свинца можно получить с использованием селеномочевины в температурном диапазоне 25–90 °С в присутствии добавок йодистого калия и йода, играющих роль сенситизатора. Соотношение свинца к селену в рабочем растворе предпочтительно устанавливать как 5 : 1. Присутствие йода в осаждаемых пленках PbSe обеспечивает им высокую фоточувствительность и стабильность характеристик. Предпочтительнее йод вводить в реакционную смесь в виде KI_3 в такой концентрации, чтобы обеспечить соотношение между свинцом и йодом 70 : 1. Для замедления реакции взаимодействия селеномочевины с ацетатом свинца в раствор добавлялась коллоидная желатина. Важным условием

хорошего результата является программируемый нагрев подложки и прилегающих к ней слоев раствора в течение 20-минутного осаждения с 25–28 до 75–90 °С. Нагревание подложки, а не всего реактора локализует образование твердой фазы PbSe на ее поверхности, снижая интенсивность процесса в объеме раствора.

В качестве лигандов иногда наряду с цитрат-ионами применяют тиосульфат-ионы, что уменьшает толщину пленок.

В качестве халькогенизатора используется и селеносульфат натрия, реакцию гидролиза которого можно записать так:



Физико-химической школой УрФУ экспериментально доказан обратимый характер гидролитического разложения $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$, идентифицированы его продукты и определена температурная зависимость константы гидролитического разложения селеномочевины.

6. Методы и условия сенсibilизации пленок селенидов металлов к ИК-излучению

Сенсibilизация осаждаемых пленок селенидов металлов включает как введение в реакционную смесь специальных добавок, так и четко регламентированный процесс термообработки пленок после синтеза. В качестве сенсibilизирующих добавок в состав рецептуры входят йодсодержащие соли, например, KI или KI₃. Йодистый калий также входит в состав реакционной смеси по осаждению PbSe. Механизм действия йода в очувствлении пленок до конца не ясен и, вероятно, связан с явлением самокомпенсации носителей заряда, способствующим оптимизации их концентрации в полупроводниковом материале. Известен также прием включения йода или брома в состав пленок PbSe путем их обработки в парах этих галогенов.

7. Методика химического синтеза пленок PbSe

Фоточувствительность синтезированных пленок обеспечивается введением в реакционный раствор определенного количества добавок в виде солей NH_4Cl или NH_4I . Полученные таким образом пленки селенида свинца фоточувствительны в видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазоне 0,6–4,0 мкм. Предполагается, что это достигается за счет процесса суперкомпенсации носителей заряда полупроводникового материала PbSe с включенными в его состав галогенид-ионами (Cl^- , I^-) с приближением проводимости полупроводника к собственной.

Химические реактивы

Для гидрохимического синтеза PbSe использовались следующие химические реактивы:

- тригидрат ацетата свинца, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, осч;
- дигидрат цитрата натрия, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хч;
- гидроксид аммония, 25 % NH_4OH , хч;
- йодид аммония, NH_4I , чда;
- хлорид аммония, NH_4Cl , чда;
- селеномочевина, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$, осч;
- сульфит натрия, Na_2SO_3 , чда.

Исходные растворы, использованные в работе, необходимо готовить на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709–72.

Регламент процесса осаждения

Основные принципы методики гидрохимического синтеза пленок селенидов свинца, кадмия и твердых растворов на их основе, использованные в работе, изложены выше.

С целью получения воспроизводимых результатов при составлении реакционных смесей придерживались строго определенного порядка сливания реагентов. При синтезе PbSe готовился комплекс свинца: к раствору соли свинца добавлялись лиганд – лимон-

нокислый трехзамещенный натрий и расчетное количество воды. В стакан с комплексом свинца вводили водный раствор аммиака, затем – йодид аммония и свежеприготовленный раствор селеномочевины с добавкой сульфита натрия. Йодид аммония NH_4I вводился в реакционную смесь в качестве сенсibiliзирующей добавки для обеспечения фотоэлектрических свойств пленок селенидов свинца. Для предотвращения окисления селеномочевины кислородом воздуха при ее растворении в дистиллированной воде создавалась восстановительная среда за счет добавки сульфита натрия, являющегося сильным антиоксидантом.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

а) гидрохимический синтез пленок селенида свинца при введении в реакционную смесь хлористого аммония (NH_4Cl) при использовании в качестве антиоксиданта селеномочевины сульфита натрия;

б) гидрохимический синтез пленок селенида свинца при введении в реакционную смесь йодистого аммония (NH_4I) при использовании в качестве антиоксиданта селеномочевины сульфита натрия;

в) гидрохимический синтез пленок селенида свинца при введении в реакционную смесь хлористого аммония (NH_4Cl) при использовании в качестве антиоксиданта селеномочевины аскорбиновой кислоты;

г) гидрохимический синтез пленок селенида свинца при введении в реакционную смесь йодистого аммония (NH_4I) при использовании в качестве антиоксиданта селеномочевины аскорбиновой кислоты.

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание, необходимо приступить к выполнению работы в следующей последовательности:

- 1) провести расчет заданных составов реакционных смесей, результаты показать преподавателю;
- 2) включить термостат (термобаню) и установить на контактном термометре заданную температуру синтеза;
- 3) взять заданное число подложек из ситалла или стекла, протереть их поверхность содой, установить во фторопластовые держатели и провести подготовку их поверхности к осаждению пленок. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду;
- 4) подготовить к работе реакторы, приготовить в них реакционные смеси, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб;
- 5) опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат или термобаню, для каждого из них записать время начала процесса осаждения;
- 6) после окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата (термобани), извлечь держатели с подложками, промыть, просушить синтезированные пленки, запечатать их в пронумерованные пакетики для последующих исследований;
- 7) провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используются следующие составы реакционной смеси, моль/л:

А. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$

$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,3$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$

$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,05$

$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,0; 0,05; 0,10;$

$0,15; 0,20; 0,25$

Б. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$

$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,35$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$

$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,05$

$[\text{NH}_4\text{I}] = 0,0; 0,05; 0,10;$

$0,15; 0,20; 0,25$

Температура процесса 313 К

A. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$	B. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$
$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,3$	$[\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] = 0,35$
$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$	$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$
$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$	$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$
$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 0,005$	$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 0,005$
$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,0; 0,05; 0,10;$ $0,15; 0,20; 0,25$	$[\text{NH}_4\text{I}] = 0,0; 0,05; 0,10;$ $0,15; 0,20; 0,25$

Температура процесса 313 К

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,04 моль/л рабочего раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в миллилитрах, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли свинца равна 1,0 моль/л.

$$V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = \frac{50 \cdot 0,04}{1,0} = 2,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} + V_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe} + \text{Na}_2\text{SO}_3} + V_{\text{NH}_4\text{Cl}}).$$

Реакционная смесь готовится в реакторе. Вначале в него вносят расчетный объем соли свинца, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем лимоннокислого натрия. При добавлении $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ образуется осадок, который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. Далее добавляют растворы аммиака, галогенида аммония и селеномочевину в водном растворе сульфита натрия. При высоких концентрациях галогенида аммония в растворе возможно образование нерастворимого осадка. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную

подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части описываются основы гидрохимического метода синтеза селенидов металлов, его основные достоинства, а также положения о возможных механизмах процесса, продуктах гидролитического разложения селеномочевины.

В экспериментальной части подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок селенида свинца, технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок селенида свинца: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от концентрации в реакционной смеси галогенидов аммония, антиоксиданта селеномочевины.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе?
2. Для чего в реакционную смесь вводят сульфит натрия, аскорбиновую кислоту?
3. Какова роль в реакционной смеси лимоннокислого натрия, аммиака?
4. Какова роль добавок в реакционную смесь галогенидов аммония?

Лабораторная работа 8

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdSe

Пленки селенида кадмия ($E_g = 0,29$ эВ) обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами, обеспечивающими перспективность их использования в микро- и нанoeлектронике в качестве фотодетекторов, оптических газоанализаторов, светодиодов, полупроводниковых диодов, фотопотенциометров. Техническое применение широкозонного селенида кадмия ($E_g = 1,705$ эВ) заключается в создании фотоприемников и светодиодов видимого диапазона (0,4–0,7 мкм). Селенид кадмия – активная среда в полупроводниковых лазерах, материал для изготовления фоторезисторов, светодиодов, солнечных батарей, пигмент для эмалей, глазурей и художественных красок, используется также в бытовой технике, например, в качестве оптодатчика в пультах дистанционного управления.

1. Физико-химические и кристаллографические свойства CdSe

Для селенида кадмия возможно образование нескольких типов кристаллической структуры, основными из которых являются:

- метастабильная кубическая решетка типа сфалерита ($a = 0,605$ нм, $z = 4$) (рис. 3.23, а);
- гексагональная решетка типа вюрцита ($a = 0,430$ нм, $c = 0,701$ нм, $z = 2$) (рис. 3.23, б);
- кубическая решетка типа NaCl ($a = 0,549$ нм), устойчивая при высоких давлениях.

При 1300 МПа и 1252 °С сосуществуют жидкий и твердый CdSe в форме кристаллических структур типа вюрцита и NaCl.

Селенид кадмия относится к полупроводникам типа A^2B^6 , для которых сфалерит – низкотемпературная, а вюрцит – высокотемпературная модификация. Благодаря большой электроотрицательности

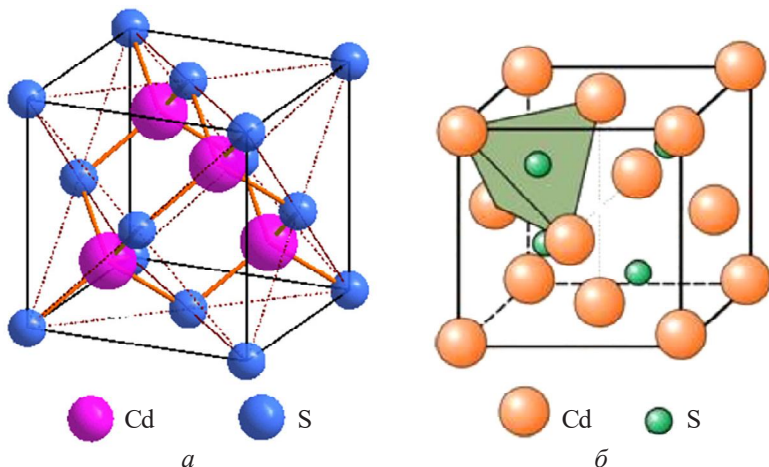


Рис. 3.23. Кристаллическая структура сфалерита (а), вюрцита (б)

элементов группы VI по сравнению с элементами группы II двух-электронное облако смещается от атомов элементов группы II к атомам элементов группы VI. Поэтому в соединениях A^2B^6 связь между атомами в решетке является ионно-ковалентной и этим соединениям присущи черты, характерные для обоих видов связи. Наличие вакансий селена в пленке CdSe всегда обеспечивает проводимость *n*-типа (донорные уровни образуют атомы кадмия). Атомы селена создают в запрещенной зоне глубокие акцепторные уровни, поэтому пленки не могут обладать проводимостью *p*-типа. Ширина запрещенной зоны монокристаллов CdSe составляет 1,74 эВ, пленок – 1,705 эВ. В табл. 3.7 представлены физико-химические и кристаллографические свойства селенида кадмия (с кристаллической решеткой сфалерита).

2. Методы получения тонких пленок CdSe

Исходя из природы лежащих в основе процессов получения пленок CdSe, методы осаждения условно можно подразделить на физические и химические.

Т а б л и ц а 3.7

**Физико-химические, кристаллографические
и полупроводниковые свойства CdSe**

Свойство	CdSe
Сингония	Кубическая
Структурный тип решетки	ZnS
Параметр решетки, нм	0,605
Число формульных единиц в элементарной ячейке	4
Пространственная группа	$F\bar{4}3m$
$T_{пл}$, °C	1258
ρ , г/см ³	5,81
ТКЛР, 10 ⁶ , К ⁻¹	1
ΔE , эВ (300 К)	1,74
ΔE_0 , эВ (4,2 К)	—
λ_{max} , мкм	0,3–0,8
Подвижность, см ² /(В · с):	
электронов проводимости	800
дырок	50
Приведенная эффективная масса:	
электронов проводимости	0,13
дырок	0,45

Физические методы осаждения

К физическим методам осаждения тонких пленок CdSe следует отнести:

- высокотемпературное вакуумное напыление;
- молекулярную эпитаксию;
- метод горячей стенки (hot wall method);

- газофазное осаждение;
- лазерное напыление (laser ablation).

Вакуумное термическое напыление представляет процесс испарения исходных материалов, осуществляемый при довольно высоких температурах, обеспечивающих необходимое давление паров. Преодолев промежуточную среду, атомы пара конденсируются на подложке в виде тонкой пленки. Скорость конденсации или осаждения атомов пара зависит от взаимного расположения испарителя и подложки, а также от коэффициента конденсации при данном физическом состоянии поверхности.

Частицы пара рассеиваются в результате столкновений с молекулами остаточного газа в вакуумной системе. Как показывает анализ данных по кинетическим свойствам остаточного воздуха, во избежание значительного загрязнения пленок их осаждение при средней скорости роста от 0,1 до 1 нм/с необходимо проводить при давлении, меньшем 10^{-3} Па. Однако при повышенных температурах коэффициент прилипания атомов остаточного газа резко уменьшается, благодаря чему уже при давлении 10^{-4} Па возможно получение чистых пленок, за исключением случая осаждения легкоокисляющихся веществ, когда необходим более высокий вакуум.

Образование зародышевых центров, микроструктура растущих тонких пленок и, следовательно, их физические свойства во многом будут зависеть от условий осаждения и параметров этого процесса.

Метод ионного распыления. Для получения паровой фазы можно использовать химически инертные ионы достаточно высокой энергии, которые способны выбивать частицы вещества при бомбардировке поверхности мишени (катода). Этот процесс, называемый ионным распылением, происходит в результате передачи импульса летающих ионов частицам поверхности мишени. Конденсируясь на подложке, выбитые частицы образуют пленку.

Процесс ионного распыления имеет ряд характерных особенностей, важных с точки зрения тонкопленочной технологии:

а) как правило, основная часть распыленных частиц представляет собой нейтральные атомы. Лишь небольшая их доля ($< 1\%$) оказывается положительно или отрицательно заряженной. Среди

выбиваемых частиц содержится также некоторое количество молекулярных или многоатомных кластеров, зависящее от параметров процесса распыления и материала мишени;

б) коэффициент распыления, определяемый как число атомов, выбитых из мишени одним падающим ионом, возрастает при увеличении энергии и массы ионов. В большинстве случаев при энергии ионов, превышающей несколько тысяч электронвольт, коэффициент распыления увеличивается очень медленно с ростом энергии ионов;

в) коэффициент распыления зависит от угла падения ионов и изменяется пропорционально;

г) в поведении коэффициента распыления существуют также изменения периодического характера, совпадающие с периодичностью свойств элементов в таблице Менделеева. Однако коэффициенты распыления различных элементов ионами Ag^+ с энергией 1 кэВ отличаются друг от друга не более чем в 5 раз;

д) коэффициент распыления монокристаллических мишеней возрастает при уменьшении глубины проникновения ионов в кристалл в направлении распространения ионного пучка;

е) распределение выбиваемых частиц по энергиям подчиняется закону Максвелла и простирается далеко в область высоких энергий. При увеличении энергии бомбардирующих ионов энергия частиц, соответствующая максимуму распределения, изменяется незначительно, и ее величина в среднем на порядок выше энергии термически испаряемых атомов при одинаковых плотностях потоков атомов.

Однако, поскольку коэффициенты распыления малы и ионные токи ограничены, скорость осаждения при ионном распылении всегда на один или два порядка величины ниже, чем при термическом испарении, проводимом в обычных условиях. Ионные токи большой плотности (~ 100 мА/см²) и соответственно высокие скорости осаждения (~ 10 нм/с) могут быть получены только в специальных системах ионного распыления, таких, как магнетронные системы. Заметим, что процесс ионного распыления является низкоэффективным с энергетической точки зрения, поскольку основная

часть потребляемой энергии превращается в тепло, что приводит к снижению скорости осаждения пленки. Если физико-химические свойства поверхности мишени из многокомпонентного материала (сплава, соединения или смеси веществ) не изменяются вследствие термодиффузии, химического взаимодействия или обратного распыления, процесс ионного распыления обеспечивает возможность послойного удаления атомов с поверхности мишени и, следовательно, получения однородной пленки, состав которой не отличается от состава мишени. При использовании нескольких мишеней из различных материалов состав пленки будет определяться соотношением площадей и коэффициентов распыления мишеней. Перестройка поверхности и вторичное распыление ионов оказываются значительными, когда материал мишени имеет низкую температуру плавления и высокий коэффициент распыления, поэтому в таких случаях состав пленки может существенно отличаться от состава мишени.

Эпитаксиальное осаждение. В силу ряда характерных особенностей процесса осаждения (таких, как создание очень сильных пересыщений в паровой фазе, специфика кинетики конденсации, резкое изменение энергетике испаряемых атомов при переходе в адсорбированное состояние) тонкие пленки по своей природе являются термодинамически неравновесными структурами. Вследствие этого они, как правило, имеют мелкозернистую структуру и содержат большое количество «замороженных» структурных дефектов. При использовании соответствующей монокристаллической подложки обеспечивается эпитаксиальный рост мозаичных кристаллов размером в пределах нескольких десятков микрон с малоугловыми границами между блоками мозаики. Вакуумное осаждение в наибольшей степени подходит для получения эпитаксиальных пленок, однако из-за необходимости разработки доступных высокоэффективных фоточувствительных материалов исследования по синтезу эпитаксиальных пленок, в частности для солнечных элементов, в настоящее время ограничены изучением фундаментальных вопросов и требуют специального технологического оборудования.

При использовании эпитаксиального осаждения методом «горячей стенки» пары, получаемые с помощью одного или двух кольцевых испарителей, переносятся в объеме, ограниченном нагретой цилиндрической оболочкой, которая имеет более высокую температуру, чем подложка. В результате на подложку осаждается гомогенизированная многокомпонентная смесь, находящаяся в равновесном состоянии. Этот метод пригоден для получения эпитаксиальных пленок твердых растворов, однако требует сложного и дорогого технологического оборудования.

Химические методы осаждения

К наиболее известным химическим методам осаждения пленок следует отнести:

- пульверизацию с последующим пиролизом;
- химическое осаждение из раствора;
- электрохимическое осаждение;
- химическое осаждение из паровой фазы.

Большие потенциальные возможности в плане создания новых функциональных материалов на основе халькогенидов металлов, в том числе пленок CdSe, имеют два первых из них. Это связано с большой ролью коллоидно-химических процессов, создающих возможности получения вещества в наносостоянии и проявления размерных эффектов.

Пульверизация реакционной смеси с последующим пиролизом была впервые применена в 1910 г. для получения оксидных пленок. В 60-е гг. XX в. этот метод использовался для осаждения пленок сульфидов и селенидов металлов. При пиролизе распыленного на нагретую подложку раствора происходит термостимулированная реакция между кластерами атомов различных химически активных веществ. Летучие побочные продукты реакции и избыток растворителя выделяются в виде пара. К подложке подводится тепловая энергия, необходимая для термического разложения раствора, химического взаимодействия компонентов вещества и последующих процессов агломерации и рекристаллизации групп кристаллитов, завершающихся образованием сплошной пленки.

Газ-носитель и распыляемый раствор, подаваемые в пульверизатор, имеют постоянные, заранее рассчитанные давления и скорости потоков. Температуру подложки поддерживают на определенном уровне при помощи устройства с обратной связью, которое регулирует дополнительный поток тепловой энергии. Для получения однородного покрытия большой площади распылительную головку и подложку перемещают относительно друг друга с использованием механических или электромеханических приводных устройств.

Форма распыленной струи, распределение капель по размеру и скорость распыления в значительной степени зависят от конфигурации пульверизатора, в который поступают газ и жидкость. Разработаны разнообразные пульверизаторы для распыления растворов на неподвижную или перемещающуюся подложку. Изучение аэродинамики распыленного вещества и процессов столкновения капель позволяет установить взаимосвязи между динамическими характеристиками процесса распыления, кинетикой роста пленки и строением ее поверхности.

Для получения определенного тонкопленочного материала можно применять различные сочетания реактивов, удовлетворяющих требованиям. Однако при этом для получения сравнимых по качеству (по структурным характеристикам) пленок должны выбираться различные параметры процесса осаждения.

Так, для осаждения пленок сульфида и селенида кадмия чаще всего используют разбавленный (от 0,001 до 0,1 М) водный раствор соли кадмия и серо- или селеноорганические соединения. Обычно применяемые CdCl_2 и тиомочевина позволяют получать пленки CdS в соответствии с реакцией



Химические реакции аналогичного типа протекают и при использовании других солей кадмия, таких как нитрат $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, сульфат CdSO_4 , ацетат $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, формиат $\text{Cd}(\text{CHO}_2)_2$ и $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)$. Тиомочевину можно заменить N,N-диметилтиомочевинной $\text{N}_2(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{CS}$, аллилтиомочевинной $\text{H}_2\text{NCSNHCH}_2\text{CHCH}_2$,

тиоуксусной кислотой CH_3COSH или роданистым аммонием NH_4CNS . При получении пленок селенидов вместо тиомочевины применяют селеномочевину $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$.

Следует отметить, что продукты ряда промежуточных химических реакций являются довольно сложными соединениями. Для большинства полупроводниковых материалов реакции пиролиза изучены слабо и требуют более детального исследования, поскольку они влияют на качество и степень чистоты осаждаемых пленок. Существенным недостатком метода являются также трудности в получении однородных по толщине слоев.

Общий недостаток перечисленных методов синтеза – необходимость использования сложного технологического оборудования, высоких температур, глубокого вакуума. Более простым и менее энергоемким является метод гидрохимического осаждения из раствора, который далее рассмотрим более детально.

Основными преимуществами рассматриваемого метода являются простота реализации, гибкость в управлении составом и свойствами наносимых слоев, их высокие фотоэлектрические и другие пороговые характеристики, а также возможность получения новых многокомпонентных материалов с переменными свойствами, в том числе пересыщенных растворов замещения.

3. Методика химического синтеза пленок CdSe

Химические реактивы

Для гидрохимического синтеза CdSe используют следующие химические реактивы:

- хлорид кадмия, CdCl_2 , чда;
- дигидрат цитрата натрия, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хч;
- гидроксид аммония 25 %, NH_4OH , хч;
- селеномочевину, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}$, осч;
- сульфит натрия, Na_2SO_3 , чда;
- аскорбиновую кислоту, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, чда.

Исходные растворы готовят на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709–72. Контроль pH растворов осуществляли на pH-метре И-130 с точностью $\pm 0,01$ ед.

Регламент процесса осаждения приведен выше.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

а) гидрохимический синтез пленок селенида кадмия при введении в реакционную смесь в качестве комплексообразующего агента аммиака, халькогенизатора селеномочевины и антиоксиданта сульфита натрия;

б) гидрохимический синтез пленок селенида кадмия при введении в реакционную смесь в качестве комплексообразующих агентов аммиака и цитрата натрия;

в) гидрохимический синтез пленок селенида кадмия при введении в реакционную смесь в качестве комплексообразующего агента аммиака, халькогенизатора селеномочевины и антиоксиданта аскорбиновой кислоты.

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание на работу, необходимо приступить к ее выполнению в следующей последовательности:

1) провести расчет заданных составов реакционных смесей, результаты которого показать преподавателю;

2) включить термостат (термобаню) и установить на контактном термометре заданную температуру синтеза;

3) взять заданное число подложек из ситалла или стекла, протереть их поверхность содой, установить во фторопластовые держатели и провести подготовку их поверхности к осаждению пленок. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду;

4) подготовить к работе реакторы, приготовить в них реакционные смеси, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб.

5) опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат или термобаню. Для каждого из них записать время начала процесса осаждения;

6) после окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата (термобани), извлечь держатели с подложками, промыть, просушить синтезированные пленки, запечатать их в пронумерованные пакетики для последующих исследований;

7) провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используются следующие составы реакционной смеси, моль/л:

A. $[\text{CdCl}_2] = 0,05$

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,35$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$$

$$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = 0,05$$

Б. $[\text{CdCl}_2] = 0,04$

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,35$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$$

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 0,005$$

В. $[\text{CdCl}_2] = 0,04$

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,3$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$$

$$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 0,005$$

Температура процесса 313 К, продолжительность 45, 60, 90 мин.

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,04 моль/л рабочего раствора CdCl_2 в миллилитрах, необходимый для пригото-

ления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли кадмия равна 1,0 моль/л:

$$V_{\text{CdCl}_2} = \frac{50 \cdot 0,04}{1,0} = 2,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{CdCl}_2} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}+\text{Na}_2\text{SO}_3}).$$

Реакционная смесь готовится в реакторе. Вначале в него вносят расчетный объем соли кадмия, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании добавляют растворы аммиака и селеномочевину в водном растворе сульфита натрия (или аскорбиновой кислоты). Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Сульфит натрия или аскорбиновую кислоту, являющиеся сильными антиоксидантами и обеспечивающие создание восстановительной среды, добавляют для предотвращения окисления селеномочевины кислородом воздуха при ее растворении в дистиллированной воде.

Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части описываются основы гидрохимического метода синтеза селенида кадмия, его основные достоинства,

а также положения о возможных механизмах процесса, продуктах гидролитического разложения тиомочевина.

В экспериментальной части подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок селенида кадмия, технология подготовки подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок селенида кадмия: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от продолжительности ведения процесса.

Контрольные вопросы

1. Какие основные свойства проявляет селеномочевина при взаимодействии с тяжелыми металлами?
2. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе?
3. Для чего в реакционную смесь необходимо вводить антиоксидант?
4. Для чего в реакционную смесь вводят сульфит натрия или аскорбиновую кислоту?

Лабораторная работа 9

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ CdS–PbS

Расширение круга функциональных материалов за счет формирования сложных структур, в частности твердых растворов замещения (ТРЗ), является одним из наиболее перспективных направлений полупроводникового материаловедения.

Сульфид свинца, обладая наиболее высокой из известных веществ фоточувствительностью в ближней ИК области спектра, потенциально может быть основой создания активных материалов для солнечной энергетики за счет формирования твердых растворов замещения в системах с более широкозонными халькогенидами: Ag_2S , Cu_2S , CuS , ZnS , CdS . Вариации составов ТРЗ позволяют регулировать и оптимизировать диапазон спектральной чувствительности ИК материалов в достаточно широких пределах. Подобные соединения одновременно представляют интерес как материалы тонкопленочных химических сенсоров и других функциональных элементов.

В литературе активно обсуждается применение структур на основе тонких пленок PbS и Cu_2S , PbS и Ag_2S , PbS и ZnS , In_2S_3 и Cu_2S , In_2Se_3 и Cu_2Se в качестве материалов солнечных элементов, химических сенсоров, тонкопленочных транзисторов для панельных дисплеев, нанокомпозитов, квантовых точек, фотолюминесцентных материалов, термоэлементов, перспективных катализаторов, декоративных покрытий, ион-селективных электродов.

Твердыми растворами замещения являются фазы переменного состава, у которых общее число атомов в элементарной ячейке остается постоянным на протяжении всей концентрационной области гомогенности фазы. Фундаментальная разница между химическим соединением и твердым раствором лежит в их структуре. В кристаллической структуре твердого раствора совокупность кристаллографически эквивалентных точек занята статистически распределенными в ней атомами разнородных химических элементов.

Твердые растворы – это фазы, в которых один из компонентов соединения сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы других (или другого) компонентов располагаются в решетке первого компонента (растворителя), изменяя ее размеры (периоды).

1. Основные факторы изоморфной смесимости при образовании твердых растворов

К настоящему времени достигнуто лишь качественное понимание влияния факторов, определяющих формирование в тех или иных системах твердых растворов. Несомненно, одной из важнейших сторон этой проблемы может быть использование закономерностей изоморфной взаимозаменяемости атомов в структурах. Арсенал методов и идей в области трактовки явлений изоморфизма до сих пор исчерпывается основными положениями работ В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана, получивших в дальнейшем свое развитие. Современное понятие изоморфизма в отечественной литературе наиболее полно изложено в работах Е. С. Макарова и В. С. Урусова. По определению Е. С. Макарова «изоморфизм – это явление статистического взаимодействия атомов (ионов) двух или нескольких элементов, а также двух разнозарядных ионов одного элемента в данной правильной системе точек кристаллической структуры фазы переменного состава». Урусов дает более простое кристаллохимическое по своей природе определение: «изоморфизм – это свойство атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах при условии близости размеров и характера химической связи, составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и их групп)».

Необходимо отметить, что понятие изоморфизма очень близко понятию твердого раствора замещения. Фактически возможность образования ТРЗ является условием проявления изоморфизма. По Урусову, эти термины фактически являются синонимами, отражают два подхода к одному и тому же явлению – кристаллохимический и физико-химический, а отсюда их некоторые различия

по содержанию и сфере применения. Поэтому рассмотрение ниже вопросов изоморфного замещения атомов есть по сути анализ условий формирования твердых растворов замещения.

Рассмотрим вкратце основные факторы, определяющие изоморфизм элементов, и оценим степень влияния каждого из них.

Стерический фактор справедливо считается важнейшим и определяющим условием замещения элементов в кристаллической структуре. Еще Гольдшмидт сделал эмпирический вывод о том, что степень совершенства изоморфизма при прочих равных условиях находится в зависимости от разности радиусов замещаемого и замещающего ионов, которая выражается в процентах, считая от меньшего. Для благоприятной изоморфной смесимости эта разность не должна превышать 15 %. Аналогичный критерий был установлен В. Юм-Розари для металлических систем. Различными исследователями сравнению подвергаются не только ионные радиусы по Гольдшмидту, но и ионные радиусы по Аренсу, ковалентные радиусы по Белову и Бокию, орбитальные радиусы по Слэйтеру. Использование всех перечисленных систем, как отмечает Е. С. Макаров, дает в целом удовлетворительное согласие. Этот фактор можно отнести к числу необходимо-достаточных, а не утверждающих правил, так как если разность исходных размерных характеристик атомов меньше 15 %, то это отнюдь не означает фактическое существование обширных областей твердых растворов в системе, а говорит только о допустимости этого.

По утверждению А. С. Поваренных, система ионных радиусов должна быть заменена системой, а точнее, несколькими системами межатомных расстояний, различных для главных электроотрицательных элементов и зависящих от величины координационного числа атомов. По его мнению, степень изоморфного замещения находится при этом в четкой обратной зависимости от разности межатомных расстояний, которая, как правило, значительно меньше аналогичной разности ионных радиусов, а несовершенный изоморфизм возможен при этом даже при $\Delta d = (d_1 - d_2)/d_2$, равной 20–25 % и более. В свою очередь, нередко случаи невозможности изоморфного замещения двух разновалентных атомов, находящихся

в различной координации даже при оптимальных значениях разности межатомных расстояний. При всех установленных закономерностях в реальных природных системах достаточно много исключений в ту или иную сторону.

Существование *критерия химической индифферентности* взаимозамещающихся атомов теоретически следует из определения понятия идеального раствора. Химическая индифферентность атомов является основным физико-химическим условием, определяющим потенциальную возможность изоморфной взаимозаместимости или образования кристаллов твердых растворов. Полуколичественной мерой химической индифферентности является разность величин электроотрицательности атомов. Чем меньше эта разность, тем более они химически индифферентны.

Однако факт химической индифферентности взаимозамещающихся атомов не означает их обязательной изоморфной смесимости в системе, так как другие факторы могут запретить или ограничить эту смесимость.

Природа межатомной связи должна быть одинаковой или аналогичной при образовании изоморфных твердых растворов. Действительно, ограничение изоморфных замещений, особенно в сульфидах, имеет место из-за различного вклада ковалентной связи. Однако истинная причина этого заключается, по-видимому, в различной координации атомов, которая в условиях существенно ковалентной связи проявляется более разнообразно в соответствии с многообразием типов гибридизации электронных орбит. В настоящее время отсутствуют какие-либо точные количественные физико-химические показатели соотношения вкладов разных связей в кристаллическую решетку.

Строение наружной электронной оболочки определяет не только координацию атомов в существенно ковалентных соединениях, но и, что не менее важно, пространственную конфигурацию связей, а именно тип гибридизации электронных орбит. Последний же, в свою очередь, зависит от строения наружной электронной оболочки атома. Этот ограничивающий фактор всегда следует иметь в виду при анализе изоморфного замещения в сложных по коорди-

нации соединениях, особенно в сульфидах. Фактор электронной оболочки атомов также помогает понять отсутствие изоморфизма там, где он обязательно должен был проявиться.

Фактор сходства кристаллических структур компонентов является второстепенным. Для совершенного изоморфизма требуется изоструктурность компонентов, в общем случае не строящая, но обязательно с одинаковым мотивом атомной структуры обоих компонентов.

Фактор сходства валентностей компонентов тоже является второстепенным. Однако можно ожидать, что чем больше разница в валентностях ионов, тем труднее соблюдение локального электростатического баланса в структурно-эквивалентных позициях, тем неустойчивее становится кристаллическая структура изоморфной смеси.

Обобщая роль тех или иных кристаллохимических факторов, можно сказать, что если координационное число и тип конфигурации ковалентных связей определяют, вероятно, саму возможность изоморфизма, то межатомные расстояния, и отчасти характер химической связи, отвечают за его совершенство, а валентность, по-видимому, вообще не оказывает на изоморфизм заметного влияния.

2. Прогнозирование образования твердых растворов замещения на основе сульфида свинца

Известно, что свинец входит в группу изоморфных элементов, склонных к взаимозамещению со следующими металлами: серебром, медь, кадмий, таллий, висмут, олово, европий, индий. Наличие кубической решетки у PbS является дополнительным благоприятным фактором для образования твердых растворов замещения.

Рассмотрим потенциальную возможность образования сульфидных твердых растворов замещения на основе PbS . В табл. 3.8 приведены кристаллографические и электрофизические данные для сульфидов свинца и кадмия, а в табл. 3.9 – основные факторы изоморфной смесимости при формировании ТРЗ.

Т а б л и ц а 3.8

**Структура, теплота образования $\Delta_f H_{298}^0$ (кДж · моль⁻¹),
ширина запрещенной зоны ΔE (эВ)
и электронная плотность d_e (электрон · м⁻³) сульфидов металлов**

Сульфид	Тип структуры	Пространственная группа	Параметр решетки, нм	Межатомное расстояние М-С, нм	$\Delta_f H_{298}^0$	ΔE_g	$d_e \cdot 10^{-28}$
PbS	NaCl	$Fm\bar{3}m$	0,5936	0,297	94,1	0,41	7,65
CdS	Вюрцит	$P6_3mc$	$a = 0,4135$ $c = 0,6749$	0,252	—	—	—
	Сфалерит	$F4\bar{3}m$	0,583	0,252	158,8	2,4	8,07

Т а б л и ц а 3.9

**Значения факторов изоморфной смесимости
при формировании твердых растворов сульфидов металлов**

Система	Разность ионных радиусов металлов, %	Разность орбитальных радиусов металлов, %	Разность электроотрицательностей металлов, кДж · г-ион	Сходство типов кристаллических решеток	Наличие изovalентности	Разность электронных плотностей сульфидов Δd_e , %
PbS–CdS	23,7	16,1	83,6	—	+	5,2
PbS–CuS	66,7	—	250,8	—	+	25,2

Ответ на вопрос, считать или не считать факторы изоморфной смесимости (однотипность кристаллических решеток соединений, образующих систему; близость размеров и электронного строения атомов, входящих в соединение; одинаковый тип химической связи) одними из основных при образовании твердых растворов замещения, до настоящего времени остается спорным. Общепринятым для оценки уровня изоморфной смесимости являются данные по разнице ионных и орбитальных радиусов металлов и одинаковый тип

химической связи в соединениях, характеристикой которых служит электроотрицательность элементов. Однако так называемое «правило 15 %», учитывающее только размерные соотношения, имеет много исключений.

Из других предлагаемых критериев заслуживает внимания разность величины электронных плотностей Δd_e соединений. Этот критерий в обобщенном виде учитывает одновременно электронную структуру соединения и размеры элементарной ячейки. В неявном виде разность электронных плотностей отражает также уровень дефектности кристаллических решеток компонентов псевдобинарных систем, оказывающий влияние на их взаимную растворимость.

Анализ табл. 3.9 показывает, что в рассматриваемой системе нет совершенного изоморфизма свинца с замещающим металлом. Оценка смесимости по разности электронных плотностей сульфида свинца с сульфидом кадмия в системе PbS–CdS позволяет прогнозировать высокий уровень замещения.

Высокотемпературные диаграммы состояния системы CdS–PbS изучены довольно подробно. Характерной чертой для них является незначительная растворимость сульфида кадмия в сульфиде свинца при низких температурах, величина же растворимости при температуре 1203 К – не выше 0,1 %. Экспериментально установленное содержание CdS в решетке PbS не превышает 4 мол. % (рис. 3.24) при 823 К. С повышением температуры растворимость возрастает, но установленные предельные значения растворимости существенно различаются в работах разных авторов, составляя от 17,5 мол. % при 1033 К до 36 и 38 мол. % при температурах 1320 и 1325 К соответственно. Кубическая решетка PbS сохраняет до включения в ее состав 6 мол. % сульфида кадмия.

Приведенные величины растворимости отвечают термодинамически устойчивому состоянию изоморфной смеси. Для температур ниже 373 К складывающаяся ситуация с точки зрения образования ТРЗ становится более сложной. В этом случае содержание замещающих свинец металлов в структуре PbS может снижаться в сравнении с высокотемпературной областью на порядок и более.

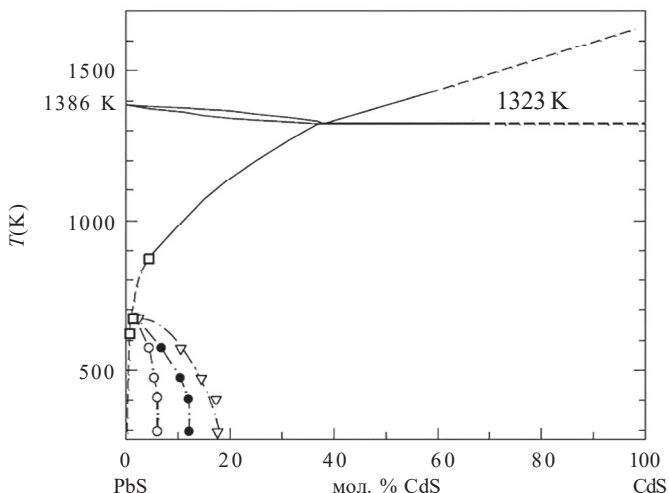


Рис. 3.24. Диаграмма растворимости CdS в галените

Рассмотрим механизм образования пленок пересыщенных твердых растворов халькогенидов металлов, полученных гидрохимическим осаждением.

3. Механизм образования пленок пересыщенных твердых растворов халькогенидов металлов

Гидрохимическое осаждение пересыщенных твердых растворов, содержание замещающего компонента в которых на 3–5 порядков может превышать значения при равновесных условиях, требует своего объяснения.

Из общей термодинамики выражение для свободной энергии Гиббса в гетерогенной системе при кристаллизации вещества имеет вид

$$\Delta G_{(p, T, S)} = \Delta G_V + \Delta G_S,$$

где ΔG_V , ΔG_S – изменение объемной и поверхностной составляющей энергии Гиббса соответственно. В свою очередь, изменение

поверхностной составляющей энергии Гиббса можно представить в виде суммы

$$\Delta G_s = \sigma \Delta S + \Delta G_e,$$

где σ – поверхностное натяжение твердой фазы; ΔS – изменение межфазной поверхности; ΔG_e – изменение энергии упругости кристаллической решетки, которая зависит от формы кристалла, симметрии решетки, дефектности.

При высокой дисперсности системы вклад в полную свободную энергию Гиббса поверхностной составляющей становится определяющим, т. е. $\Delta G_s > \Delta G_v$. Дополнительному росту этой составляющей способствует физико-химическая природа поверхности сульфидов металлов, обладающая относительно большой величиной поверхностного натяжения 0,5–3,0 Дж · м⁻².

Система приобретает высокую избыточную энергию и склонность к образованию диссипативных структур. Одним из характерных эффектов увеличения вклада поверхностной энергии в свободную энергию системы может быть стабилизация высокотемпературных и возникновение новых метастабильных фаз, не характерных для данного вещества в равновесных условиях. Сказанное можно непосредственно отнести к формированию пересыщенных твердых растворов замещения при гидрохимическом синтезе, учитывая наличие коллоидно-химической стадии в этом процессе с ее высоким уровнем дисперсности образующихся фаз. При этом возможно проявление так называемых размерных эффектов.

Экспериментально было установлено, что состав формирующихся пленок твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, т. е. степень замещения сульфида свинца сульфидом кадмия в кристаллической решетке, зависит от размера формирующих ее частиц (рис. 3.25). С уменьшением размера кристаллитов и возрастанием в связи с этим избыточной поверхностной энергии системы образуются более пересыщенные твердые растворы.

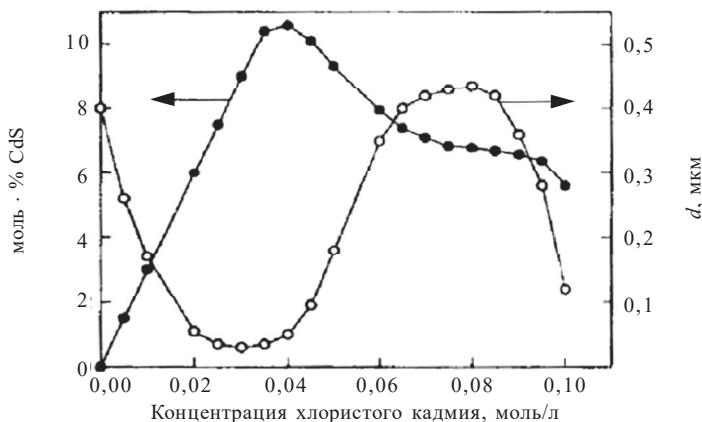


Рис. 3.25. Влияние концентрации хлористого кадмия в реакционной смеси на содержание сульфида кадмия в твердом растворе замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и размер микрокристаллов пленки

4. Методика гидрохимического синтеза пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Целью настоящей лабораторной работы является получение тонких пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ из цитратно-аммиачной реакционной смеси методом гидрохимического осаждения.

Химические реактивы

Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида свинца и твердых растворов на его основе используются следующие химические реактивы:

- 1,0 М водный раствор свинца уксуснокислого, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 2,0 М водный раствор кадмия хлористого, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, хч
- 1,5 М водный раствор тиомочевины, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 1,0 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, хч;

– 5,0 М водный раствор аммония хлористого, NH_4Cl , хч;

– 5,0 М водный раствор аммония йодистого, NH_4I , хч.

Лимоннокислый натрий в реакционной смеси выполняет роль комплексообразующего агента для свинца, а аммиак – щелочного агента и лиганда для ионов кадмия. Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя, поскольку они могут отличаться от приведенных выше.

Регламент процесса гидрохимического осаждения пленок халькогенидов металлов описан выше.

Гидрохимический синтез фоточувствительных пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Гидрохимический метод синтеза позволяет получать трехкомпонентные пленки сульфидов металлов с широким диапазоном составов, представляющие собой твердые растворы замещения. Такие соединения осаждают из реакционной смеси при совместном присутствии комплексных солей двух металлов и халькогенизатора. Для этой цели используют один или два комплексообразующих агента. В первом случае лиганд будет общим для обоих металлов. Состав пленок твердого раствора характеризуется параметром x и для системы CdS-PbS может быть записан общей формулой $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Содержание x подвержено влиянию различных факторов: концентраций в реакционной смеси солей металлов, лигандов, pH, температуры и т. д.

Выполняемые задания

В лабораторной работе состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ регулируется соотношением исходных концентраций солей свинца и кадмия. По указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

А. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,03$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0,00\text{--}0,06$ моль/л

Б. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0,00\text{--}0,08$ моль/л

В. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,06$ моль/л; $[\text{CdCl}_2] = 0,00\text{--}0,12$ моль/л

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание, работу выполнять в следующей последовательности:

1) провести расчет заданных составов реакционных смесей, результаты которых показать преподавателю;

2) включить термостат (термобаню) и установить на контактном термометре заданную температуру синтеза;

3) взять заданное число подложек из ситалла или стекла, протереть их поверхность содой, установить во фторопластовые держатели и провести подготовку их поверхности к осаждению пленок согласно п. 3.9. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду;

4) подготовить к работе реакторы. Отдельно приготовить реакционные смеси, содержащие комплексные соли свинца и кадмия, и провести их смешение в реакторах, обращая особое внимание на точность отбора проб;

5) опустить держатели с подложками в реакционные смеси, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат или термобаню. Для каждого из них записать время начала процесса;

6) после окончания заданного времени осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата (термобани), извлечь держатели с подложками, промыть, просушить синтезированные пленки, запечатать их в пронумерованные пакетики согласно п. 3.10 для последующих исследований;

7) провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используются следующие составы реакционной смеси, моль/л:

А. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,05$

$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,3$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 3,5$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$

Б. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$

$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,35$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$

$[\text{CdCl}_2] = 0,00; 0,01; 0,02;$
 $0,03; 0,04; 0,06$

$[\text{CdCl}_2] = 0,00; 0,01; 0,02;$
 $0,04; 0,06; 0,08$

В. $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,06$

$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,3$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = 0,25$

$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CSe}] = 0,45$

$[\text{CdCl}_2] = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12$

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,04 моль/л рабочего раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в миллилитрах, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли свинца равна 1,0 моль/л.

$$V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = \frac{50 \cdot 0,04}{1,0} = 2,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} + V_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}} + V_{\text{CdCl}_2}).$$

Реакционная смесь готовится для каждого металла в отдельном стакане. Вначале в них вносят расчетный объем соли металла, затем при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем комплексообразующего агента. В качестве комплексообразующего агента для свинца выступает трехзамещенный лимоннокислый натрий, а для кадмия – аммиак. При добавлении лиганда в раствор соли металла образуется осадок, который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. Далее растворы комплексных солей металлов смешивают в реакторе, добавляют дистиллированную воду и тиомочевину. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части описываются основы гидрохимического метода синтеза сульфидов металлов, его основные достоинства, механизм зарождения и возможного роста пленок, а также условия получения твердых растворов замещения.

В экспериментальной части подробно описываются гидрохимическое осаждение пленок твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, подготовка подложек, порядок приготовления реакционной смеси, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное сравнительное описание полученных пленок: цвет, однородность слоя, уровень адгезии и т. д.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные компоненты реакционной смеси, используемой в лабораторной работе?
2. Что является комплексообразующим агентом для свинца и кадмия в реакционной смеси, почему?
3. От каких факторов может зависеть состав твердого раствора при гидрохимическом осаждении?
4. Что понимают под пересыщенными твердыми растворами?
5. Что может быть основной причиной образования пересыщенных твердых растворов при гидрохимическом осаждении?
6. Как связан состав пересыщенного твердого раствора с размерами микрокристаллитов пленки?
7. Какие факторы способствуют изоморфному замещению металлов в кристаллической решетке?

Лабораторная работа 10

**ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ
НА ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Тонкие пленки металлов, диэлектриков и полупроводников находят широкое применение в различных областях науки и техники, прежде всего в микро- и нанoeлектронике. Их роль в научно-техническом прогрессе чрезвычайно велика. Важнейшие задачи, решаемые пленочным материаловедением, – получение пленочных материалов с широким спектром свойств (электрофизических, механических), развитие методов синтеза пленочных систем с заранее заданными свойствами.

Тонкие пленки – это особый вид состояния конденсированного вещества. По своей структуре и свойствам они могут существенно отличаться от своих массивных аналогов. Это обусловлено спецификой процесса их формирования: тонкие пленки получают конденсацией молекулярных потоков вещества на поверхности твердого тела, называемого в этом случае подложкой.

Свойства тонких пленок являются производными их морфологии, атомной структуры, кристалличности и степени ее совершенства, которые, в свою очередь, определяются кинетикой процесса пленкообразования.

Нанесение тонких пленок путем осаждения по существу представляет собой процесс фазового превращения, включающий в себя образование зародышей и рост в условиях, определяемых подложкой.

Практически же, поскольку зародышеобразование и рост пленки зависят от большого числа переменных, необходимо знать, как их контролировать в процессе напыления. Важнейшие параметры при нанесении пленки таковы: состав реакционной смеси, скорость осаждения, температура, структура подложки. Правильный выбор этих параметров имеет решающее значение при осаждении пленок.

1. Роль подложки при осаждении пленок.

Подложечные материалы, их свойства, требования к выбору материала подложки

Подложка предназначена для нанесения на нее пленочных соединений, а также контактных площадок.

В области опто- и нанoeлектроники подложки выполняют две функции:

- являются основанием, на поверхности или в приповерхностном слое которого по заданному топологическому рисунку формируют структуры интегральных микросхем (ИМС);
- являются элементом конструкции, обеспечивающим практическое применение ИМС в корпусном или бескорпусном исполнении.

Подложки классифицируют как по структурным признакам, так и по назначению.

По структурным признакам подложки подразделяют на аморфные, поликристаллические и монокристаллические, а по назначению – на подложки для полупроводниковых, пленочных, гибридных ИМС и микросборок. Для изготовления полупроводниковых ИМС применяют в основном полупроводниковые монокристаллические подложки (полупроводниковые пластины), а для пленочных и гибридных ИМС – аморфные поликристаллические (диэлектрические) подложки.

Полупроводниковая пластина – заготовка из полупроводникового материала, используемая для изготовления полупроводниковых ИМС. В отдельных случаях при изготовлении полупроводниковых ИМС используют диэлектрические подложки, а при изготовлении гибридных ИМС и микросборок – металлические подложки.

К конструкции и материалу подложек предъявляется ряд требований, вытекающих из необходимости воспроизведения и обеспечения заданных электрических параметров элементов и ИМС, их надежности в самых различных условиях эксплуатации и обусловленных также особенностями технологии изготовления и сборки ИМС.

Монокристаллические пластины из разных полупроводниковых материалов составляют основу для изготовления полупроводниковых ИМС различного конструктивно-технологического исполнения и функционального назначения. Пригодность полупроводникового материала для использования в интегральных микросхемах определяется в основном параметрами, зависящими от его физических свойств: оптических, термических, термоэлектрических, зонной структуры, ширины запрещенной зоны, положения в ней примесных уровней и др. Очень важны электрические свойства полупроводникового материала: тип электропроводности, концентрация носителей заряда, их подвижность, удельное сопротивление, время жизни неосновных носителей заряда и их диффузионная длина, – существенно зависящие от технологии получения полупроводника.

2. Материалы подложек

Стекло. Для подложек используют боросиликатные и алюмосиликатные стекла. Путем листового проката этих стекол получают гладкую поверхность, не прибегая к полированию.

Применение щелочных стекол, содержащих окислы Na_2O , CaO , ограничено нестабильностью их свойств, поскольку при нагреве в электрическом поле наблюдается интенсивное выщелачивание. К недостаткам подложек из стекла следует отнести малую теплопроводность, что не позволяет применять их при повышенном нагреве. При интенсивном нагреве предпочтительнее кварц и кварцевое стекло. Подложки из стекла имеют аморфную структуру.

Керамика. Исходными материалами являются порошкообразные окислы. Смесь окислов отжигают при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и измельчают до однородного размера зерна. Добавляют около 2 % связующего вещества, а затем прессуют или делают в виде ленты, пропуская под режущим инструментом. Ленту высушивают на воздухе для удаления растворителя. Затем из ленты вырезают подложки желаемой формы. Можно сделать отверстия или направляющие кромки. Вырезанные подложки спекают при $1500\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$.

Керамика изготавливается с различным содержанием окислов: алюминиевая керамика – Al_2O_3 от 96 до 99,9 %; бериллиевая керамика BeO – 99,5 %. Чем меньше в керамике связующего вещества, тем она прочнее. Прочность связующего вещества значительно ниже прочности Al_2O_3 или BeO , поэтому полученное спеканием изделие при больших нагрузках разрушается по связующему веществу. Увеличение содержания Al_2O_3 в керамике значительно улучшает ее свойства, а именно увеличиваются механическая прочность, теплопроводность, улучшаются электрические свойства.

Керамика на основе окислов алюминия имеет низкие диэлектрические потери, небольшие изменения диэлектрических параметров ϵ и $\text{tg } \delta$ с изменением температуры, хорошую их стабильность. Керамика с содержанием корунда Al_2O_3 99,8 % и выше выпускается под названием «Поликор» и отличается повышенной химической и термической стойкостью.

Бериллиевая керамика имеет хорошие диэлектрические свойства и отличную термическую проводимость, но она трудно обрабатывается.

После спекания керамика имеет шероховатую поверхность. Эту поверхность улучшают шлифовкой и полировкой, но это дорого. Для улучшения поверхности керамику покрывают стекляннной глазурью и еще раз отжигают. Керамические подложки имеют *поликристаллическую* структуру.

Ферриты представляют собой класс материалов, в которых удачно сочетаются свойства полупроводников, диэлектриков и ферромагнетиков. Поэтому их использование в качестве материала подложек схем СВЧ позволяет создать новый вид устройств, в которых можно ввести управление свойствами за счет внешнего магнитного поля. Ферритовые элементы могут служить составной частью так называемой «комбинированной» подложки, представляющей собой диэлектрическое основание, содержащее активные магнитные зоны.

Синтетический сапфир – это монокристаллическая окись алюминия с содержанием Al_2O_3 99,6 %, бывает природным и синтетическим.

Синтетический сапфир получают из прокаленного порошка алюмоаммониевых квасцов, расплавленных в кислородно-водородном пламени, путем ориентированного вытягивания по методу Чохральского, разрезания монокристаллической були на пластины и их полирования.

Монокристаллический сапфир имеет ряд преимуществ по сравнению с поликристаллическим. Этот диэлектрик более однороден по своим свойствам, имеет высокую плотность. Его поверхность может быть обработана до высокой чистоты. Поэтому сапфир применяют в тех случаях, когда необходимы высокое разрешение и наибольшая однородность электрических свойств. Из-за высокой стоимости область применения сапфира ограничена прецизионными высокомоощными СВЧ-схемами.

Ситаллы – стеклокристаллический материал. Ситалл отличается от стекла наличием микрокристаллической фазы, занимающей от 50 до 95 % всего объема. Это резко повышает механическую прочность ситалла и улучшает его электрические свойства. Искусственную кристаллизацию стекла для получения ситалла производят путем введения в шихту катализаторов, способных образовывать зародыши кристаллизации. Если это происходит при фотохимическом процессе, то полученный материал называют фотоситаллом. Например, если в шихту ввести ионы Ag и облучить светом, то серебро восстанавливается до металла; получаем большое число зародышей кристаллизации, равномерно распределенных во всем объеме. Для изготовления подложек чаще всего используется марка СТ-50-1.

Геометрические размеры подложек стандартизированы. Подложки из стекла имеют размеры 50×50 , 48×60 , 60×96 , 100×100 и 96×120 мм, из керамики и ситалла 48×60 , 60×96 и 96×120 мм, из сапфира 24×30 мм. Толщина составляет 0,6–1 мм. Деление подложек с ИМС на части, кратные двум и трем, дает нормализованный ряд типоразмеров плат.

Кремний – основной материал полупроводникового производства, один из самых распространенных элементов на Земле. В природе кремний встречается только в соединениях в виде окисла и в солях кремниевых кислот. Чистота природной окиси кремния

в виде монокристаллов кварца иногда достигает 99,99 %, в ряде месторождений чистота песка составляет 99,8–99,9 %. Более широкое применение кремния обусловлено преимуществом его физических и технологических свойств по сравнению с другими полупроводниками (в частности, с германием).

3. Виды загрязнений поверхности подложек

Возникновение загрязнений

Электрические характеристики ИМС и их надежность во многом обуславливаются степенью совершенства кристаллической решетки и чистотой обрабатываемой поверхности пластин и подложек. Поэтому обязательным условием получения бездефектных полупроводниковых и пленочных структур является отсутствие на поверхности пластин и подложек нарушенного слоя и каких-либо загрязнений. Как известно, нарушенный приповерхностный слой полупроводниковых пластин является следствием их механической обработки.

Подложки соприкасаются с различными средами, и полностью защитить их от адсорбции различного рода примесей невозможно. В то же время получить идеально чистую поверхность (без посторонних примесей) тоже практически невозможно. Поэтому применяемое в технике понятие «чистая поверхность» имеет относительный характер. Технологически чистой считают поверхность, которая имеет концентрацию примесей, не препятствующую воспроизводимому получению заданных значений и стабильности параметров ИМС. Для обеспечения эффективной очистки с целью получения технологически чистой поверхности пластин (подложек) необходимо знать источник и вид загрязнения, характер его поведения на поверхности, методы удаления.

Источники загрязнений

Основными источниками загрязнений поверхности пластин и подложек являются абразивные и клеящие материалы, крем-

ниевая пыль при механической обработке; пыль в производственных помещениях; предметы, с которыми соприкасаются пластины и подложки (оборудование, инструмент, оснастка, технологическая тара); технологические среды; органические и неорганические реагенты, вода; одежда и открытые участки тела операторов и др.

Наиболее распространенными являются загрязнения следующих видов:

- физические загрязнения – пылинки, ворсинки, абразивные материалы, силикаты, кремниевая пыль и другие посторонние частицы, химически не связанные с поверхностью пластин и подложек;
 - загрязнения, химически связанные с поверхностью пластин и подложек, – оксиды, нитриды и другие соединения;
 - органические загрязнения – неполярные жиры, масла, силиконы и другие неионные примеси;
 - растворимые в воде полярные загрязнения – соли, кислоты, остатки травителей, флюсы и пр.;
 - газы, адсорбированные поверхностью пластин и подложек.
- На поверхности пластин и подложек одновременно могут присутствовать загрязнения различных видов.

4. Методы подготовки поверхности подложек

Классификация методов очистки подложек

Для удаления загрязнений используют различные методы, на физических принципах которых разрабатывают процессы очистки. По механизму протекания процессов все методы очистки классифицируют на физические и химические, а по применяемым средствам – на жидкостные и сухие. В основу каждого способа очистки положен один из трех методов удаления загрязнений с поверхности:

- механическое удаление частиц загрязнителя потоком жидкости или газа;
- растворение в воде;
- химическая реакция.

К физическим методам удаления загрязнений относят растворение, отжиг, обработку поверхности ускоренными до больших энергий ионами инертных газов. Эти методы используют в основном для удаления загрязнений, расположенных на поверхности.

Для удаления загрязнений на поверхности и в приповерхностном слое, в том числе тех, которые находятся в химической связи с материалом пластины или подложки, используют химические методы удаления. Они основаны на переводе путем химической реакции загрязнений в новые соединения, которые затем легко удаляются (травление, обезжиривание).

Травление – очистка, при которой удаляется приповерхностный слой пластины или подложки.

Жидкостная очистка предусматривает использование водных и других растворов различных реактивов. Целый ряд органических жировых загрязнений не растворяется в воде и препятствует смачиванию водой и большинством растворов обрабатываемой поверхности (поверхность гидрофобная). Для обеспечения равномерной очистки поверхность пластин и подложек переводят в гидрофильное, т. е. хорошо смачиваемое водой, состояние.

Обезжиривание – процесс удаления жировых загрязнений, сопровождаемый переводом поверхности из гидрофобного состояния в гидрофильное.

Сухая очистка основана на использовании отжига, газового, ионного и плазмохимического травления. Эти способы исключают применение дорогостоящих и опасных в работе жидких химических реактивов; они более управляемы и легче поддаются автоматизации. Процессы сухой очистки являются эффективными при обработке локальных участков и рельефной поверхности.

Способы жидкостной обработки пластин и подложек

К способам жидкостной обработки поверхности пластин и подложек относят физическое и химическое обезжиривание, химическое и электрохимическое травление, промывание в воде.

Физическое обезжиривание основано на отрыве молекул жира от поверхности при ее взаимодействии с органическими растворителями. Отрыв вызывается собственными колебаниями молекул жира и притяжением их молекулами растворителя. Для этого подложки погружают в ванну с растворителем. После отрыва молекулы жира равномерно распределяются по всему объему ванны, что приводит к загрязнению растворителя и обратному процессу – адсорбции молекул жира очищенной поверхностью. Во избежание этого требуется постоянное освежение растворителя. В качестве растворителей применяют четыреххлористый углерод, бензол, толуол, изопропиловый спирт, фреон и др., в которых эффективно растворяется большинство жировых загрязнений. Определяющими параметрами процесса являются температура и время. Растворимость жиров увеличивается с повышением температуры. Поэтому обезжиривание осуществляют в горячих или кипящих растворителях. Несмотря на высокую эффективность очистки в органических растворителях, технология такого обезжиривания связана с определенными трудностями (многократная очистка, большой расход, высокая стоимость и токсичность большинства растворителей).

Химическое обезжиривание основано на разрушении молекул жира растворителями, не воздействующими на материал подложки. Его отличительной особенностью является отсутствие вероятности повторного загрязнения пластин. Для химического обезжиривания кремниевых пластин наиболее часто применяют горячий (75–80 °С) перекисно-аммиачный раствор (водный раствор смеси пергидроля и щелочи), который удаляет все жиры. Процесс обезжиривания сопровождается выделением атомарного кислорода в результате разложения пергидроля (этому способствует и наличие щелочи). Атомарный кислород окисляет как органические, так и неорганические загрязнения. Для очистки, основанной на переводе омыляемых жиров в легкорастворимые в воде соли, применяют обработку поверхности в мыльных растворах. Этим способом удаляют растительные и животные жиры – загрязнения от остатков сложных эфиров глицерина и высокомолекулярных органических кислот. Химическое обезжиривание характеризуется низкими токсичностью и стоимостью.

Травление

Процесс травления подложек состоит в растворении их поверхности при взаимодействии с химическими реагентами (щелочами, кислотами, их смесями и солями). В результате удаляются приповерхностный слой и имеющиеся на поверхности загрязнения. Различают химическое и электрохимическое травление полупроводников.

Химическое травление пластин кремния происходит на границе твердой и жидкой сред, и его можно рассматривать как гетерогенную реакцию. Процесс травления состоит из пяти стадий:

- диффузии реагента к поверхности;
- адсорбции реагента, поверхностной химической реакции;
- десорбции продуктов реакции;
- диффузии продуктов реакции от поверхности.

Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной (контролирующей) стадии. Скорость травления нечувствительна к физическим и химическим неоднородностям поверхности, слабо зависит от температуры. Вследствие более высокого градиента концентрации выступы на поверхности травятся быстрее впадин. Поэтому полирующие травители хорошо сглаживают шероховатости, выравнивая микрорельеф. Типичными полирующими травителями для кремниевых пластин являются смеси азотной и фтористоводородной (плавиковой) кислот.

Существуют две теории саморастворения кремния в травителях: химическая и электрохимическая. Согласно *химической теории* поверхностные химические реакции при полирующем травлении протекают в два этапа: окисление поверхностного слоя и перевод оксида в растворимую соль. Что касается кремния, роль окислителя выполняет азотная кислота; фтористоводородная кислота является комплексообразователем, который переводит оксид кремния в тетрафторид.

В соответствии с *электрохимической теорией* взаимодействие между полупроводником и травителем обусловлено тем, что на поверхности пластины при погружении ее в травитель существуют анодные и катодные микроучастки, между которыми возникают

локальные токи. На анодных участках происходит окисление кремния с последующим растворением оксида и образованием кремнийфтористоводородной кислоты, на катодных – восстановление окислителя (азотной кислоты). В процессе травления микроаноды и микрокатоды непрерывно меняются местами.

Очистке поверхности полупроводниковых пластин путем их обработки в полирующих травителях предшествует обязательное обезжиривание поверхности. Для ряда травителей энергия активации химической реакции на порядок и более превышает энергию активации, определяющую скорость диффузии реагента. Поскольку энергия активации химической реакции зависит от неоднородности поверхности, скорость травления чувствительна к состоянию поверхности. Скорость травления (это относится к кремнию) зависит от ориентации (кристаллографических плоскостей структуры) пластин и от температуры. Травители, для которых контролирующей стадией является химическая реакция, называются *селективными*. В качестве селективных травителей пластин кремния используют водные растворы щелочей (например, NaOH, KOH) и гидразин гидрат. Для селективных травителей характерная разница скоростей травления в различных кристаллографических направлениях достигает одного порядка и более. Так, для щелочных травителей изменение скорости травления соответствует схеме $(100) > (110) > (111)$. Травление с большой разницей скоростей травления в различных кристаллографических направлениях называют *анизотропным*.

Электрохимическое травление основано на химических превращениях, которые происходят при электролизе. Для этого полупроводниковую пластину (анод) и металлический электрод (катод) помещают в электролит, через который пропускают электрический ток. Процесс является окислительно-восстановительной реакцией, состоящей из анодного окисления (растворения) и катодного восстановления. Электрохимическое травление кремниевых пластин производят в растворах, содержащих плавиковую кислоту, при возрастающей плотности тока. При этом вначале происходит образование на поверхности пластины слоя оксида кремния, в состав

которого входит фтористокремниевый комплекс, окисляющийся в водных растворах с выделением водорода. Затем происходит анодное растворение кремния в плавиковой кислоте (*электрополировка*). Электрохимическое травление применяют как для очистки поверхности пластин, так и для их локальной обработки.

Промывание подложек

Промывание подложек производят после обезжиривания и травления. Для промывания применяют дистиллированную, бидистиллированную и деионизованную воду. Назначение промывания – удаление остатков загрязнений, продуктов реакции и остатков реагентов.

Интенсификация процессов очистки

Для ускорения медленных стадий процессов очистки на промышленных предприятиях с целью повышения качества очистки и производительности процессов используют различные способы их интенсификации, которые достигаются применением физических, химических и комбинированных средств. К *физическим средствам* относятся нагрев, кипячение, вибрация, обработка струей, гидроциркуляцией, протоком, гидромеханическая обработка, центрифугирование, ультразвуковая обработка, плазма. К *химическим средствам* относятся поверхностно-активные вещества, комплексообразователи, катализаторы. *Комбинированные средства* основаны на использовании физических и химических средств. Применение тех или иных средств позволило разработать наиболее эффективные способы обезжиривания, травления, промывания и создать необходимое для их осуществления оборудование. Наиболее распространенными и эффективными способами жидкостной обработки в промышленных условиях являются ультразвуковая очистка в растворителях, химико-динамическое травление, анодно-механическое травление.

Ультразвуковая очистка. Пластины помещают в ванну с водой (эмульсией), на которую передаются вибрации через вибратор

от генератора. Механические вибрации способствуют перемешиванию растворителя и тем самым ускоряют процесс.

Химико-динамическое травление. Принцип травления заключается в интенсивном перемешивании травителя непосредственно над поверхностью пластин. При вращении приводом фторопластового барабана травитель омывает пластины, закрепленные на специальном диске, чем достигается хорошее перемешивание травителя и равномерное травление.

Анодно-механическое травление. В основе – электрохимическое травление, сопровождаемое механическим воздействием. Электролит подается на освещенные мощной лампой (для генерации дырок) пластины, которые предварительно закрепляются на аноде и соприкасаются с вращающимся катодным диском, содержащим радиальные канавки. При этом скорость электрополировки достигает 400 нм/с.

Особый интерес с точки зрения производительности и качества очистки представляет способ, основанный на возникновении кавитации в пограничном слое очищаемой поверхности. Условия кавитации создают механическим путем (центрифугированием), а в качестве растворителя используют дистиллированную воду с растворенным кислородом.

Роль подложки при гидрохимическом осаждении халькогенидов металлов

Выделение фазы халькогенида металла из водного раствора обусловлено процессом образования центров кристаллизации и последующего роста пленки. Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на структуру и свойства получаемых пленок, является материал подложки. Подложка должна быть технологически совместима как с процессом получения, так и с материалом пленки.

В соответствии с условиями минимума свободной энергии границы раздела зародыш – подложка могут реализоваться несколько ориентаций сопряжения, например [100], [111], [110] на грани [100], но в процессе роста выживает более стабильная ориентация. Мате-

риал подложки влияет на характер кристаллизации пленок халькогенидов свинца. Так, использование монокристаллов того же состава обеспечивает эпитаксиальный рост слоя. В случае различия в параметрах решетки материала подложки и слоя 5–9 % осаждение начиналось только через определенный временной интервал. Возникающий индукционный период во многом определяется различием структур подложки и слоя, а также предварительной активацией. Полученные пленки при этом обладали слабой ориентацией. Примером могут служить слои сульфида свинца на фосфиде галлия. На поверхности монокристалла германия из-за более точного соответствия параметров кристаллической решетки получают монокристаллические слои PbS.

Образование зародышей происходит на точечных дефектах подложек. При зарождении пленки на кремнии наблюдалось образование трех типов зародышей через различное время от начала процесса осаждения. Образовавшееся таким путем покрытие PbS состоит из поликристаллических частиц сульфида свинца различного размера. При осаждении на стекло отмечалось образование беспорядочно расположенных мелких изометрических частиц, размер которых возрастал до 0,8–1,2 мкм. Анализ показал высокую степень ориентации кристаллов PbS на слюде. Фактически наблюдалась мозаичная монокристаллическая пленка с несколько нарушенной ориентацией блоков. Отмечаются также влияние пересыщения раствора на характер зародышеобразования и нивелирование влияния подложки с увеличением толщины пленки.

Для практических задач оптоэлектроники и сенсорной техники к подложке предъявляют ряд требований: неизменность химического состава, близкие значения термомеханических свойств с пленкой, хорошая делимость, экономическая доступность и т. д.

Влияние материала подложки на формирование пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Проведенные сравнительные исследования гидрохимического осаждения пленок твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ из аммиачно-цитратной системы с использованием в качестве материала подложки

ситалла марки СТ-50-1, плавленого кварца, кремния, покрытого SiO_2 , позволили установить, что толщина пленок растет линейно и к 150 мин достигает 1,3–1,4 мкм, мало отличаясь друг от друга. Однако электронно-микроскопические исследования показали, что на начальной стадии процесса имеются существенные различия. Так, подложка из ситалла и чистого кремния (111) в первые минуты синтеза покрывается пленкой, состоящей из частиц малого размера, а на аморфном кварце и окисленном кремнии, покрытом SiO_2 , даже через 30 мин процесса отсутствует сплошность пленки; рост ее идет за счет увеличения размеров, образовавшихся в начальный момент времени кристаллитов. Основная причина установленных различий связана с характером микрорельефа подложки и отличающимся процессом зародышеобразования, интенсивность которого для ситалла из-за наличия большого числа центров кристаллизации значительно выше. Для всех типов подложек сплошность пленок появляется к 50–60 мин (0,45–0,50 мкм) с формированием к 120–150 мин микрокристаллов кубического габитуса с преимущественной ориентацией [100]. При последующем увеличении толщины пленки на ситалловых подложках появляется пластинчатый габитус.

5. Экспериментальная часть

Цель работы – изучить влияние материала подложки на формирование, морфологию и фотоэлектрические свойства тонких пленок халькогенидов металлов, полученных гидрохимическим осаждением.

В качестве объекта исследования выбран сульфид свинца в тонкопленочном состоянии – один из наиболее чувствительных материалов к ближней ИК-области спектра. Этот полупроводниковый материал широко используется в оптоэлектронике при создании высокотемпературных пирометров, датчиков открытого пламени, спектрофотометров, систем контроля технологических операций в металлургии, машиностроении, орбитальных фотоприемных устройств для обнаружения пусков баллистических ракет.

Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида свинца используется аммиачно-цитратная система, включающая химические реактивы:

- 1,0 М водный раствор свинца уксуснокислого, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, хч;
- 1,5 М водный раствор тиомочевины, $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$, хч;
- 25 % водный раствор аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, чда;
- 1,0 М водный раствор натрия лимоннокислого трехзамещенного, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$, хч;
- 5,0 М водный раствор аммония йодистого, NH_4I , хч.

Лимоннокислый натрий в реакционной смеси выполняет роль комплексообразующего агента для свинца, а аммиак – щелочного агента. Тиомочевина выполняла роль халькогенизатора – поставщика ионов серы. Введение в реакционную смесь солей йодида аммония NH_4I повышает фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS .

Концентрации исходных растворов необходимо уточнять у преподавателя.

Регламент процесса осаждения

В качестве материала подложек для осаждения пленок сульфида свинца следует использовать ситалл марки СТ-50-1, стекло, плавленый кварц, окисленный кремний.

Порядок сливания реагентов для приготовления рабочего раствора и температура исходных растворов перед приготовлением реакционной смеси были постоянными (293 К). Синтез пленок следует осуществлять в реакторах из молибденового стекла объемом 100 мл.

Подготовка подложки к гидрохимическому осаждению пленки, качество подготовки поверхности подложки и обработка осажденной пленки описаны выше.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

а) гидрохимический синтез пленок сульфида свинца при проведении при фиксированных продолжительности процесса и концентрации в реакционной смеси йодистого аммония (NH_4I) на подложках из стекла и ситалла;

б) гидрохимический синтез пленок сульфида свинца при проведении при фиксированной концентрации в реакционной смеси йодистого аммония (NH_4I) на подложках из стекла и ситалла с варьированием продолжительности процесса.

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание, необходимо выполнять его в следующей последовательности:

1) провести расчет заданных составов реакционных смесей, результаты которого показать преподавателю;

2) включить термостат (термобаню) и установить на контактном термометре заданную температуру синтеза;

3) взять заданное число подложек из ситалла или стекла, протереть их поверхность содой, установить во фторопластовые держатели и провести подготовку их поверхности к осаждению пленок согласно п. 3.9. Подготовленные подложки опустить в дистиллированную воду;

4) подготовить к работе реакторы, приготовить в них реакционные смеси, обращая особое внимание на порядок сливания реагентов и точность отбора проб;

5) опустить держатели с подложками в реакционную смесь, плотно закрыть реакторы и установить их в термостат или термобаню. Для каждого из них записать время начала процесса осаждения;

6) после окончания процесса осаждения в той же последовательности достать реакторы из термостата (термобани), извлечь держатели с подложками, промыть, просушить синтезированные пленки, запечатать их в пронумерованные пакетики, согласно п. 3.10, для последующих исследований;

7) провести утилизацию отработанных реакционных смесей, следуя указаниям преподавателя.

Приготовление реакционной смеси

В настоящей работе используется следующий состав реакционной смеси, моль/л:

$$[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 0,04$$

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0,3$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = 4,0$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,45$$

$$[\text{NH}_4\text{I}] = 0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$$

Рабочий раствор готовится смешением рассчитанных объемов исходных веществ. Расчет требуемых объемов реагентов ведется с учетом рабочего объема реакционной смеси 50 мл.

Пример расчета. Определить объем 0,04 моль/л рабочего раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в миллилитрах, необходимый для приготовления 50 мл реакционной смеси. Исходная концентрация соли свинца равна 1,0 моль/л.

$$V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} = \frac{50 \cdot 0,04}{1,0} = 2,0 \text{ мл.}$$

Объем добавляемой дистиллированной воды определяется по разности между 50 мл и суммарным объемом всех компонентов системы:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} + V_{\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} + V_{\text{NH}_4\text{OH}} + V_{\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}} + V_{\text{NH}_4\text{I}}).$$

Реакционная смесь готовится в реакторе. Вначале в него вносят расчетный объем соли свинца, затем вводится дистиллированная вода, при постоянном перемешивании приливают по каплям расчетный объем лимоннокислого натрия. При добавлении $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ образуется осадок, который обязательно необходимо растворить в избытке комплексообразующего агента. Далее добавляют растворы аммиака, йода аммония и тиомочевины. При высоких концентрациях галогенида аммония в растворе возможно образование нерастворимого осадка. Раствор перемешивают и в него сразу погружают подготовленную подложку. Фиксируют время начала процесса, реактор плотно закрывают и ставят в термостат.

Температура и время синтеза пленок задаются преподавателем.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части рассматриваются вопросы необходимости подготовки поверхности подложки, влияния этого процесса на морфологию, структуру и фотоэлектрические свойства, описываются основы гидрохимического метода синтеза сульфидов металлов.

В экспериментальной части подробно описывается технология подготовки подложки к синтезу, порядок приготовления реакционной смеси, гидрохимическое осаждение пленок сульфида свинца, условия проведения процесса синтеза (температура, время).

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных пленок сульфида свинца: цвет, однородность слоя, уровень адгезии, изменение степени отражения света в зависимости от подложки.

Контрольные вопросы

1. Какова роль планарных технологий в развитии современной техники? Понятия «пленка» и «тонкая пленка».
2. Какие подложечные материалы вы знаете? Перечислите их свойства и требования к выбору материала подложки.
3. Какова роль подложки при осаждении пленок?
4. Какова технология подготовки поверхности подложек? В чем важность этой операции?
5. Чем отличается подготовка поверхности ситалла от окисленного кремния и почему? Как влияет характер зарождения пленок на их структуру и свойства?

Лабораторная работа 11

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МИКРОСКОПА**

Эффективность производства существующих и успешное создание новых приборов твердотельной микро- и нанoeлектроники во многом зависят от уровня развития технологии изготовления слоев различных материалов толщиной от нескольких нанометров до десятков микрон. Использование ранее известных свойств полупроводников и сравнительно недавно открытых явлений, характерных только для тонких слоев, а также глубокие исследования технологических особенностей процессов образования пленок позволили создать у нас в стране и за рубежом перспективные материалы и изделия оптоэлектроники и сенсорики с помощью пленочных технологий.

Известно, что по мере увеличения толщины пленок их оптические, электрические и функциональные свойства изменяются вследствие заметного вклада поверхностной проводимости носителей, адсорбции и диффузии примесей, поверхностных энергетических состояний, а также под влиянием переходного слоя между пленкой и подложкой, неоднородности по толщине, обусловленной способом получения, и квантовых эффектов при очень малых толщинах.

Необходимо отметить, что исследования структурных, механических, оптических, электрических свойств полупроводниковых пленок толщиной 20–40 мкм проводятся главным образом методами, разработанными для макроскопических образцов. Соответственно в первую очередь изучаются свойства пленок, присущие полупроводниковым материалам вообще. Для пленок более тонких, толщина которых соизмерима с дебаевским радиусом, применение классических методов исследования обнаруживает влияние на свойства пленок их толщины. Возрастает вклад поверхностных свойств, поверхностных состояний, рассеяния на поверхности. Сочетание

объемных и поверхностных свойств, меняющееся с толщиной пленки, определяет собственно пленочные свойства. Поэтому определение толщины синтезируемых пленок является первостепенной задачей.

1. Методы определения толщин тонких пленок

При разработке современных пленочных технологий одной из важнейших задач является определение толщины полупроводниковых, защитных и диэлектрических слоев. Рассмотрим основные методы определения толщины пленки.

Резистивный метод

Этим методом на промышленном приборе КС-1 измеряется не толщина, а омическое сопротивление участка пленки в диапазоне от 0 до 50 кОм. Для установления толщины пленки (как правило, металлической) используется пропорциональная зависимость $\delta \sim f(R)$. Погрешность измерения составляет 5 %. Максимально определяемая толщина слоя $\delta \sim 1$ мкм.

Резонансно-частотный метод

В основу резонансно-частотного метода (метода кварцевого резонатора) положено свойство кремниевого кристалла изменять частоту колебаний при изменении массы пленки, напыленной на него. Измеряемые толщины находятся в интервале 0,01–5,0 мкм. Используемый прибор КИТ-1, чувствительность его равна 1 Å/Гц, 1 Å/см².

Ионизационный метод

В основе метода лежит измерение на промышленном приборе ИСТИ-1 ионизационного тока, возникающего за счет ионизации части потока паров осаждаемого материала. Ионизация осуществляется в специальном ионизационном преобразователе, соединенном

с вакуумной камерой. В приборе ИСТИ-1 имеется блок интегратора, на который поступает сигнал, соответствующий скорости напыления, а на выходе образуется сигнал, пропорциональный толщине пленки. Величина *измеряемой толщины* выдается на цифровой индикатор прибора. Предельная измеряемая толщина неограничена. Чувствительность 1 Å/с. Погрешность 1–5 %. Он может измерять также и скорость осаждения. Нельзя использовать при катодном и ионно-плазменном распылении.

Оптические методы

Оптические методы определяют толщину пленки в интервале 0,3–5 мкм – по расчету кривой интерференции пленки.

Измерение толщины по спектрам отражения позволяет быстро получать качественные зависимости толщины слоев от технологических параметров процесса осаждения. Спектры отражения снимались на инфракрасном спектрофотометре Specord-75 в интервале длин волн 2,5–25,0 мкм, в котором исследуемые слои практически не поглощают падающего излучения.

Толщина пленки рассчитывалась путем обработки кривой интерференции по формуле

$$2dn = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

где d – толщина пленки, мкм; n – показатель преломления материала пленки; λ_1, λ_2 – длины волн максимума интерференции k и $k+1$ порядка (k – натуральное число).

Погрешность определения толщины пленки не превышает 30 %.

Система для рефлектотрии тонких пленок NanoCalc

Оптические свойства тонких пленок возникают из-за эффектов отражения и интерференции, поэтому используются два наиболее распространенных способа измерения характеристик тонких

покрытий – измерение коэффициентов отражения/пропускания и эллипсометрия. В системе NanoCalc используется метод отражения и измерения количества света, отраженного от тонкого покрытия на различных длинах волн, падающего по нормали к поверхности образца.

Метрологическая система для рефлектометрии тонких пленок NanoCalc позволяет анализировать оптические слои толщиной от 10 нм до ~250 мкм с разрешением до 0,1 нм. В зависимости от выбора программного обеспечения можно анализировать однослойные или многослойные пленки менее чем за 1 с. На приборе (рис. 3.26) возможны анализ толщины покрытий в реальном времени и удельный съем полупроводниковых пленок, не царапающихся, твердых и антибликовых покрытий.



Рис. 3.26. Система для рефлектометрии тонких пленок NanoCalc

Эллипсометрия

В этом методе используются отраженные от поверхности лучи, имеющие эллиптическую поляризацию, определение которой производится на поляризационном спектрометре. Расчеты толщины по рекуррентным формулам, учитывающим взаимовлияние двух координат, довольно трудоемки. Существуют графические методы расчета толщины пленок и их показателей преломления. Метод измерения параметров эллиптической поляризации дает наиболее точные результаты для пленок с оптической толщиной 0,3–3,0 мкм.

Толщина пленки может быть определена непосредственным *гравиметрическим методом*, если подложка не дает потери массы при термообработке. Толщина пленок на подложках размером 20–30 мм должна быть не менее 0,2–0,3 мкм, что связано с чувствительностью аналитических весов.

Оценка толщины по интерференционным цветам при просмотре в отраженном свете

Проводят визуальное сравнение интерференционного цвета пленки с эталоном цвета. Зависимость цвета тонких пленок от толщины известна из измерений радиусов колец Ньютона, а также тонких слоев воздуха между двумя стеклами. Метод применим к пленкам толщиной 0,05–0,8 мкм.

Метод ступеньки. Измерения проводят с помощью интерференционного микроскопа (микроинтерферометра Линника) МИИ-4 (рис. 3.27). К верхнему торцу основания привинчена полая цилиндрическая колонка, на которой установлен предметный столик. При помощи двух микрометрических винтов столик можно перемещать в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Столик также можно поворачивать вокруг вертикальной оси и стопорить винтом.

В колонке под углом к вертикальной оси расположен визуальный тубус, в который можно устанавливать окуляр или окуляр-микрометр для визуальных наблюдений или окулярную цифровую видеокамеру для регистрации изображения.

Фокусировка микроскопа на объект, а также перестройка начальной разности хода в интерферометре осуществляются перемещением интерференционной головки при вращении микрометрического винта. Интерференционная головка укреплена на внутреннем стакане микроинтерферометра.

Левая часть головки включает в себя осветитель и трубку, в которой собрана оптическая часть осветителя. В трубке установлена горизонтально выдвигающаяся пластина с тремя отверстиями, в двух из которых закреплены светофильтры для получения моно-

хроматического света. Среднее, свободное отверстие используется при работе в белом свете. Вращением кольца с накаткой изменяется диаметр отверстия апертурной диафрагмы осветительной части микроскопа.

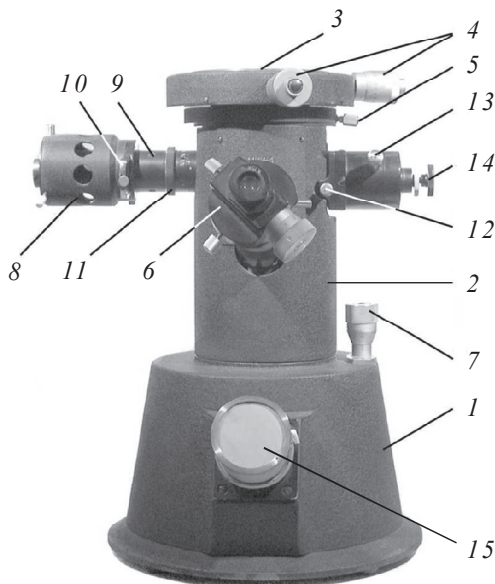


Рис. 3.27. Интерференционный микроскоп МИИ-4:

1 – основание; 2 – колонка; 3 – предметный столик; 4 – микрометрические винты; 5 – винт; 6 – окуляр-микрометр; 7 – микрометрический винт; 8 – осветитель; 9 – трубка; 10 – пластина; 11 – кольцо; 12 – рукоятка; 13 – винт; 14 – винт с контргайкой; 15 – кольцо

Через микроинтерферометр можно наблюдать поочередно исследуемую поверхность и картину интерференционных полос от этой поверхности. В местах выступов или впадин на исследуемой поверхности интерференционные полосы искривляются (рис. 3.28). Величина искривления полос определяет высоту неровностей. Прибор позволяет измерять высоту неровностей от 0,03 до 1 мкм. Для этого определяется, на какую долю интервала между темными или светлыми полосами или на сколько интервалов изгибаются полосы в месте прохождения ступеньки.

При работе в белом свете искривление в одну интерференционную полосу соответствует высоте неровности на исследуемой поверхности, равной 270 нм. Высота неровности h вычисляется по формуле

$$2dn = h = 270n \frac{N_4 - N_3}{N_2 - N_1},$$

где N_1, N_2 – первый и второй отсчеты при измерении интервала между полосами; N_3, N_4 – первый и второй отсчеты при измерении величины изгиба полосы; n – число интервалов между полосами.

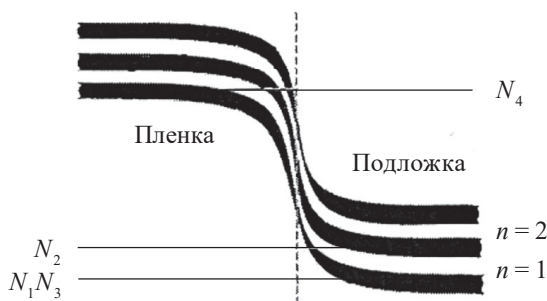


Рис. 3.28. Поле зрения в МИИ-4 и пример измерения отсчетов при $n = 2$

В качестве измеряемой ступеньки может служить царапина, наносимая на пленку до чистой поверхности подложки. Возможно механическое либо химическое удаление части пленки при нанесении царапины.

Иногда применяют метод химического анализа компонентов после растворения пленки с подложки известной площади. По количеству компонентов рассчитывают толщину пленки.

Измерение толщины пленок осуществляют и другими методами, например, по эмиссии и поглощению рентгеновских лучей, отражению нейтронов. Для некоторых пленок определение их толщины проводят по магнитным, диэлектрическим свойствам, электропроводности и т. д.

Методы определения толщины условно разделяют на локальные и усредненные. Методы ступеньки, измерение на сколах и шлифах, позволяющие оценить толщину пленки на разных участках, относят к *локальным*. Метод химического анализа, гравиметрический, спектральные методы дают *усредненные* по всей подложке значения толщины.

2. Экспериментальная часть

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

а) исследовать кинетику роста пленок сульфида свинца, полученных химическим осаждением при проведении процесса при фиксированных концентрациях в реакционной смеси йодистого аммония (NH_4I) на кристаллических подложках (ситалл);

б) исследовать кинетику роста пленок сульфида кадмия, полученных химическим осаждением при проведении процесса при фиксированных концентрациях в реакционной смеси йодистого аммония (NH_4I) на аморфных подложках (стекло).

Порядок проведения работы

Работа осуществляется в такой последовательности:

1) включить лампу осветителя (см. рис. 3.27) с помощью тумблера на блоке питания и положить на столик прибора объект исследуемой поверхностью вниз, причем в поле зрения должна быть резкая граница раздела пленки. Повернуть рукоятку так, чтобы стрелка на ней стояла вертикально;

2) с помощью микрометрического винта сфокусировать микроинтерферометр на исследуемую поверхность. Поворотом рукоятки включить правую часть интерференционной трубки (стрелка должна находиться в горизонтальном положении), при этом в поле зрения должны быть интерференционные полосы;

3) с помощью микрометрического винта добиться резкого изображения полос и исследуемой поверхности. Если при резкой фокусировке на объект наиболее резкие и контрастные полосы получились не в центре поля зрения, то следует отвернуть контргайку и, вращая винт 14, привести полосы в центр зрения. Затем проверить фокусировку на исследуемой поверхности и закрепить винт с контргайкой. Винтом с контргайкой разрешается пользоваться только в присутствии преподавателя или лаборанта. Для получения большей контрастности полос поворотом кольца можно несколько уменьшить отверстие апертурой диафрагмы;

4) вращением винта 13 вокруг оси установить необходимый для работы интервал между полосами. Поворотом винта 13 вокруг оси интерференционной головки установить интерференционные полосы перпендикулярно границе раздела пленки и исследуемой поверхности;

5) при правильной настройке микроинтерферометра в его поле зрения должны быть одновременно исследуемая поверхность и интерференционные полосы, изогнутые в местах, где проходят канавки, царапины, неровности, граница пленки на подложке, причем интерференционные полосы необходимо ориентировать перпендикулярно к направлению царапин или границы. Для определения неровности необходимо измерить интервал между полосами N_1 и N_2 , изгиб полос N_3 и N_4 и вычислить высоту неровности. Интервал между полосами определяется числом делений шкалы барабанчика окулярного микрометра (МОВ-1-15). На рис. 3.28 изображен вид узкой полоски зрения прибора в увеличенном масштабе. Показано правильное расположение горизонтального штриха перекрестия винтового окулярного микрометра при измерении. Первый отсчет N_1 производится по шкалам МОВ-1-15 при совмещении одной из нитей перекрестия подвижной сетки с серединой полосы. Затем совмещают эту же нить перекрестия с серединой следующей полосы (либо с серединой любой другой полосы, в этом случае необходимо зафиксировать число интервалов n); таким образом, получают второй отсчет N_2 . Изгиб полос также выражают в делениях шкалы барабанчика МОВ-1-15. Одну из нитей перекрес-

тия сетки микрометра совмещают с серединой полосы и по шкале МОВ-1-15 отсчитывают значение изгиба. Затем нить перекрестия совмещают с серединой той же полосы в месте изгиба и получают второй отсчет N_4 .

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части рассматриваются вопросы необходимости знания толщины синтезируемых пленок сульфида металла и ее влияния на морфологию, структуру и фотоэлектрические свойства.

В экспериментальной части подробно описывается подготовка прибора и синтезированных пленок сульфида свинца к проведению измерения толщины слоев в зависимости от условий проведения процесса синтеза.

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных результатов по измерению толщины пленок сульфида свинца. Построить кинетические кривые роста пленок в зависимости от типа подложки.

Контрольные вопросы

1. В чем различие понятий «пленка» и «тонкая пленка»?
2. Какие методы определения толщины тонких пленок вы знаете?
3. Какова технология определения толщины пленки на МИИ-4?
4. Влияет ли материал подложки на толщину пленок халькогенидов металлов, полученных химическим осаждением из водных сред?

Глава 4

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Полупроводниковые пленки PbSe без проведения специальной операции сенсibilизации не обладают фоточувствительностью к ИК-излучению.

Важнейшей технологической операцией, обеспечивающей достижение необходимого уровня фоточувствительности пленок PbSe, используемого для формирования фотоприемников и источников ИК-излучения, работающих в области 2–5 мкм, как при комнатной температуре, так и при охлаждении, является операция термообработки. Какие-либо физико-химические обоснования выбора параметров этого процесса отсутствуют, и ее параметры (длительность, температура, атмосфера) определяются в каждом конкретном случае опытным путем. Процессами, оказывающими наибольшее влияние на фотоэлектрические свойства, являются, по-видимому, упорядочивание структуры и окисление селенида металла с образованием оксидных фаз. Общеизвестно, что величина фоточувствительности пленок халькогенидов металлов определяется оптимальным содержанием в них кислорода или кислородсодержащих соединений.

Лабораторная работа 12

ТЕРМОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ПЛЕНОК PbSe

1. Роль термообработки в сенсibilизации пленок к оптическому излучению

Взаимосвязь между чувствительными свойствами и присутствием в пленках сульфида свинца кислородсодержащих фаз (PbO , PbSO_3 , PbSO_4) установлена достаточно давно. Существует модель fotocувствительности поликристаллических пленок халькогенидов металлов, согласно которой кислород создает акцепторные уровни в междокристаллических прослойках пленки, имеющей исходно n -тип проводимости. В результате у поверхности микрокристаллов возникают инверсионные слои p -типа, способствующие изменению концентрации носителей заряда, приближая ее к оптимальному уровню.

Близкая по своей физической сути модель фотопроводимости окисленного PbSe, рассматривающая включение в пленку кислородсодержащей фазы, приводит к возникновению глубоких локализованных центров, являющихся ловушками для неосновных носителей, способствуя тем самым усилению фотопроводящих свойств материала.

Сравнительные экспериментальные исследования фотоэлектрических свойств слоев PbSe, свежесоздаваемых и термообработанных в течение часа при 300–350 °C, свидетельствуют о повышении фотоотклика пленок после термообработки, что связано с образованием в пленке селенита свинца. Эта закономерность проявляется как для химически осажденных слоев, полученных с использованием селеномочевины и селеносульфата натрия, так и для вакуумно осажденных.

При термообработке пленок PbSe при 350–400 °C зафиксировано появление частиц оксидной фазы диаметром около 20 нм, которые с повышением температуры образуют на поверхности микрокристаллов структурированный слой толщиной до 0,1 мкм.

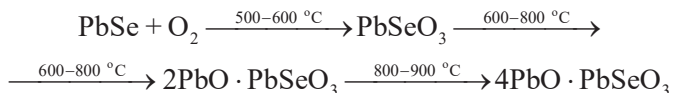
Из рентгенографических исследований следует, что после термообработки до 500 °С в пленке присутствуют только фазы PbSe и PbSeO₃. Селенит свинца, по данным оже-электронной микроскопии, фиксируется в поверхностных слоях микрокристаллов уже начиная с комнатных температур. С повышением температуры толщина слоя кислородсодержащей фазы непрерывно растет.

При нагреве пленки на воздухе до 400 °С толщина окисленного слоя достигает 0,25 мкм при общей толщине пленки около 0,52 мкм. Элементный анализ окисленного слоя идентифицирует его фазовый состав как PbSeO₃. Только непосредственно на поверхности микрокристаллов образуется оксид свинца.

Исследование кинетики окисления PbSe кислородом в зависимости от температуры отжига показало, что окисление становится заметным с 300–350 °С, значительно ускоряется при 560–600 °С и достигает максимальной скорости при 640–680 °С. По данным рентгеновских исследований, основным продуктом окисления при 610 °С является PbSeO₃. При более высоких температурах оксидная фаза имеет переменный состав и в целом отвечает химической формуле (Pb, Se)O_x.

Кинетические исследования процесса окисления селенида свинца кислородом воздуха также позволяют заключить, что с увеличением температуры изменяется фазовый состав окисного слоя. Так, при температуре 500–600 °С идентифицируется фаза 2PbO · PbSeO₃, при 700–900 °С – фаза 4PbO · PbSeO₃.

Предлагается следующая последовательность химических превращений PbSe в присутствии кислорода с повышением температуры термообработки:



Элементным анализом продуктов десорбции образовавшихся кислородсодержащих фаз с применением масс-спектрометрии обнаружены кислород, оксид и диоксид углерода, вода и элементарный селен. Выделение этих продуктов сопровождается снижением уровня фоточувствительности пленки селенида свинца.

2. Режимы термообработки пленок селенида свинца

Продолжительность термообработки пленок селенида свинца с целью достижения высоких фотоэлектрических характеристик значительно различается: активация при 350 °С в течение 10 мин, либо при 300–350 °С в течение 1 ч, либо при 350 °С от нескольких минут до нескольких часов, либо в течение 12 ч при 370 °С. При изготовлении фотоприемников, работающих при 77 К, термообработку слоев следует проводить в открытом объеме печи при 330 °С. Для изготовления неохлаждаемых или охлаждаемых до 195 К фотодетекторов предпочтительна активация PbSe в замкнутом объеме при 360 °С.

Необходимо отметить, что термообработка влияет на диапазон спектральной чувствительности пленок PbSe: максимум фототока после отжига сдвигается с 1,5–1,8 до 3,6 мкм с одновременным повышением его величины.

Термообработка с дополнительным введением в объем паров йода не изменяет тип проводимости. Пленочные образцы, отожженные в йодсодержащей атмосфере, отличаются значительно большим уровнем fotocувствительности к ИК-излучению. Йод действует как транспортный агент, способствуя внедрению кислорода в микрокристаллы PbSe, значительно улучшая тем самым фотоэлектрические свойства обработанных пленок.

Основными критериями очувствления являются вольт-ваттная чувствительность, темновое сопротивление, ширина запрещенной зоны и относительная спектральная характеристика, обеспечивающие изготовление на их основе ИК-детекторов.

Термообработка пленок проводилась в печи ПМ-1,0-7, для которой были сняты температурные характеристики нагрева и охлаждения в зависимости от времени (рис. 4.1). Средний темп нагрева печи составлял 19 град/мин, а средний темп остывания 0,58 град/мин. Пленки помещались в печь пинцетом на огнеупорный материал, исключая контакт пленок друг с другом. После нагрева до заданной температуры и при необходимости выдержки при этой температуре печь выключалась и пленки остывали в ней в течение 13–14 ч до достижения 295–300 К. Время выхода печи на заданную температуру составляло около 15–20 мин.

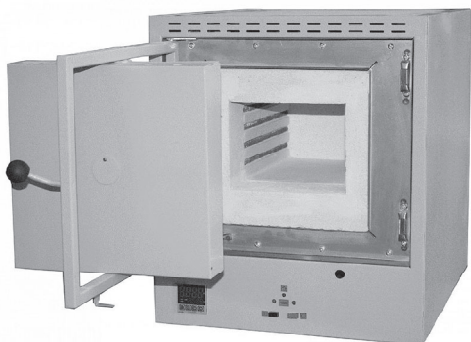


Рис. 4.1. Электропечь ПМ-1,0-7

Для поиска условий отжига, обеспечивающих получение требуемых пороговых фотоэлектрических характеристик полупроводниковых пленок – темнового сопротивления и вольт-ваттной чувствительности, а также низких собственных шумов, испытывались четыре различных режима термообработки. При этом образцы нагревались как на открытом воздухе, так и в негерметично закрытой емкости, т. е. в условиях ограничения поступления к образцам кислорода воздуха. В последнем случае создаются условия большей управляемости процессом окисления слоя полупроводникового материала.

Существует четыре различных режима термообработки:

- 1) нагрев пленки одновременно с печью до заданной температуры, выдержка при этой температуре в течение определенного времени с последующим совместным остыванием пленки и печи;
- 2) нагрев пленки одновременно с печью до заданной температуры, выключение печи с последующим совместным остыванием пленки и печи;
- 3) нагрев печи до заданной температуры, помещение пленки в нагретую печь, выдержка при заданной температуре в течение определенного времени с последующим совместным остыванием пленки и печи;
- 4) нагрев пленок до заданной температуры, выдержка при этой температуре с последующим извлечением образцов до отключения печи.

Схемы режимов термообработки приведены на рис. 4.2.

Видно, что самым «быстрым» является режим 3. Возрастание собственных шумов полупроводникового материала из-за резкого перепада температур при извлечении образцов из горячей печи оказалось несущественным. В то же время для режима 4, предполагающего помещение образцов пленок в нагретую до рабочей температуры печь, приводило к двукратному росту шумов из-за возникновения термических напряжений и трещин в слое. При использовании режима 1 для отжига пленок отсутствует проблема высокоточного поддержания рабочей температуры на заданном уровне, что должно существенно сказаться на воспроизводимости результатов.

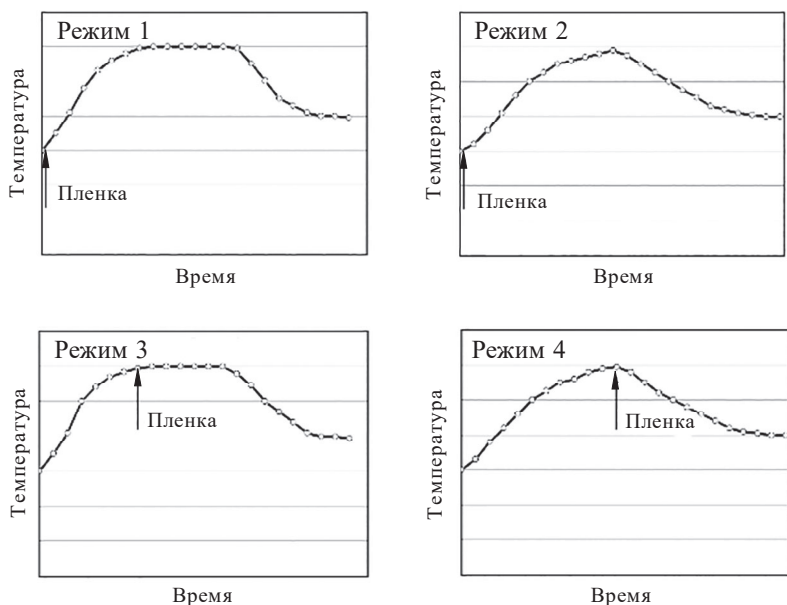


Рис. 4.2. Графическое изображение режимов термообработки пленок

Для контроля соотношения объема сосуда и площади обрабатываемых пленок использовали сосуды, различные по объему (бюкс, чашка Петри, кристаллизатор), которые закрывали стеклянной пластиной. При этом число подложек с пленкой для термообра-

ботки подбирались таким образом, чтобы отношение свободного объема бюкса или кристаллизатора к площади поверхности обрабатываемых пленок составляло от 10 до 50. Например, при обработке в сосуде, объем которого составлял 400 см^3 , размещали пленки суммарной площадью поверхности от 40 до 8 см^2 . Осуществлялось это подбором образцов. Была исследована также термоактивация в парах селена, для чего в емкость для термообработки дополнительно вводилась навеска металлического селена массой около 1 г.

Установлено, что для активируемых пленок существует оптимальное соотношение объема емкости для нагрева и площади поверхности пленок, обеспечивающее получение наиболее фоточувствительных пленок при прочих равных условиях. Величина соотношения, составляя для исследуемых пленок 25–45, при одной и той же их площади поверхности зависит от толщины слоя. Причина этого может быть связана с оптимальным содержанием кислородсодержащих фаз свинца, образующихся при термообработке. Вероятно, установленные соотношения рабочего объема и площади поверхности пленки характеризуют также количество, состав и распределение кислородсодержащих примесей в слое, которые в наибольшей степени сенсibiliзируют PbSe и твердые растворы на его основе. Еще одной особенностью отжига является негерметичность рабочего объема, где размещены пленки.

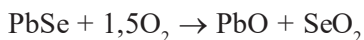
Ограниченность воздушного объема емкости при термосенсибилизации, с одной стороны, ограждает пленки от неконтролируемого вхождения в них примесей из атмосферы, а с другой, в отличие от герметичных условий, создает возможность снижения содержания кислорода над пленкой и, следовательно, его парциального давления. Это обеспечивается тем, что часть кислорода удаляется из негерметично закрытого объема с воздухом через неплотности начиная с первых минут нагревания.

В результате контролируемого вхождения кислорода в пленку обеспечивается его оптимальное содержание, уменьшается вероятность переокисления пленок, а также снижается число вакансий селена в кристаллической решетке PbSe. Все это способствует получению более высоких фотоэлектрических характеристик полупроводниковых материалов, одновременно повышая их воспроизводимость.

Так, при нагревании до 603–663 К масса воздуха и, следовательно, кислорода в объеме емкости снижается в 2,0–2,2 раза за счет уменьшения плотности газов. В процессе окисления пленок участвует только оставшийся кислород. Дополнительное введение навески селена, отличающегося значительной упругостью пара при температурах отжига, приводит за счет диффузионных процессов к ликвидации значительного числа вакансий по нему в решетке PbSe, тем самым упорядочивая ее.

При отжиге слоев селенида свинца и твердых растворов на его основе в кислородсодержащей атмосфере возможными физико-химическими процессами являются хемосорбция кислорода на поверхности зерен и межзеренных границах, диффузия кислорода по поверхности зерен, по межзеренным границам в объем кристаллитов, диффузия собственных компонентов в объеме зерен, а также химические реакции образования оксидных фаз.

В системе Pb–Se–O в температурном диапазоне 473–873 К при парциальном давлении кислорода 0,21 атм установлено образование оксидных фаз, которыми являются PbO_x , PbSeO_3 , $2\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$, $4\text{PbO} \cdot \text{PbSeO}_3$. При температурах 573 К и выше наиболее вероятны следующие реакции:



Для выяснения фазового состава термоокисленной поликристаллической пленки PbSe и влияния отжига на ее структуру был проведен рентгеновский анализ. На рентгенограммах термообработанного селенида свинца наряду с дифракционными отражениями кубической структуры B1 типа NaCl, характерной для PbSe, идентифицируются рефлексы, относящиеся к оксиду PbO и селениту свинца PbSeO_3 .

Процессы термического очувствления пленок PbSe и образования кислородсодержащих фаз с возникновением межкристаллитных барьеров наиболее подробно изучены с точки зрения электрофизических свойств получаемых пленок в работах С. Хамфри, А. Петритца и В. В. Скэнлона. Существует запатентованный способ

сенсibilизации химически осажденных пленок селенида свинца к ИК-излучению в негерметично закрытой емкости.

3. Экспериментальная часть

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

- а) исследовать термическую обработку пленок PbSe в воздушной атмосфере в интервале температур 523–673 К по режиму 1;
- б) исследовать термическую обработку пленок PbSe в воздушной атмосфере в интервале температур 523–673 К по режиму 2;
- в) исследовать термическую обработку пленок PbSe в воздушной атмосфере в интервале температур 523–673 К по режиму 3;
- г) исследовать термическую обработку пленок PbSe в интервале температур 523–673 К в воздушной атмосфере по режиму 4;
- д) исследовать соотношение объема сосуда и площади обрабатываемых пленок от 10 до 50, используя сосуды, различные по объему (бюкс, чашка Петри, кристаллизатор). Сосуд закрыть стеклянной пластиной. Температуру отжига провести от 10 до 50 в интервале температур 523–673 К по режиму 2.

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание, выполнять работу в следующей последовательности:

- 1) взять подложки с нанесенной на нее пленкой селенида свинца и поместить в электропечь ПМ-1,0-7;
- 2) в случае выполнения задания «д» необходимо заранее определить объем сосуда, используемого для термообработки, и замерить площадь поверхности полупроводникового слоя;
- 3) включить электропечь и установить на контактном термометре заданную температуру отжига и использовать режим, заданный преподавателем;

4) после окончания процесса отжига (на следующий день) достать подложки из электропечи, запечатать их в пронумерованные пакетики для последующих фотоэлектрических исследований.

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части рассматриваются вопросы необходимости процессов отжига пленок селенида металла и ее влияния на фотоэлектрические свойства.

В экспериментальной части подробно описывается подготовка электропечи и синтезированных пленок селенида свинца к отжигу в условиях проведения этого процесса.

Выводы по работе должны содержать подробное описание полученных результатов визуального осмотра пленок селенида свинца, отожженных при различных температурах процесса.

Контрольные вопросы

1. Какова роль термической сенсibilизации пленок селенида свинца?
2. Какие режимы термической обработки полупроводниковых пленок селенида свинца вам известны?
3. Какое влияние на процесс кристаллизации оказывает концентрация примеси йода в пленке?
4. Каков механизм действия кислорода в тонкопленочном селениде свинца?
5. Каков предполагаемый механизм отжига свежесоздаваемых пленок селенида свинца?
6. Для каких целей используется выбор определенного соотношения объема сосуда и площади обрабатываемых пленок?

Лабораторная работа 13

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ШИРИНЫ
ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ**

1. Элементы зонной теории полупроводников

Современные представления о строении твердого тела основаны на квантовом подходе и сформулированы в виде так называемой зонной теории. Согласно ей в твердом теле различают валентную зону, зону проводимости и запрещенную зону.

Валентная зона – самая нижняя энергетическая область разрешенных электронных состояний в твердом теле, заполненная валентными электронами. В полупроводниках при $T = 0$ К валентная зона заполнена электронами целиком и электроны не дают вклад в электропроводность и другие кинетические эффекты, вызываемые внешними полями. При $T > 0$ К происходит тепловая генерация носителей заряда, в результате которой часть электронов переходит в расположенную выше зону проводимости или на примесные уровни в запрещенной зоне. При этом в валентной зоне образуются дырки, участвующие наряду с электронами в зоне проводимости в переносе электрического тока. Дырки в валентной зоне могут также возникать при нетепловом возбуждении полупроводника – освещении, облучении потоком ионизирующих частиц, воздействии сильного электрического поля, который вызывает лавинный пробой полупроводника, и т. п.

Зона проводимости – самая верхняя энергетическая область разрешенных состояний в твердом теле, которая при $T = 0$ К частично заполнена или целиком свободна от электронов.

Запрещенная зона – совокупность значений энергии, которые электроны, находясь в данном беспримесном или идеальном кристалле, не могут принимать ни при каких условиях (при нагревании, соударении, в электрических или магнитных полях и т. д.).

Важнейшей характеристикой материала, определяющей его электрические, оптические и другие свойства, является *ширина запрещенной зоны*. Под ней понимают энергетический интервал ΔE между дном зоны проводимости E_C и потолком валентной зоны E_V и обозначают E_g (рис. 4.3).

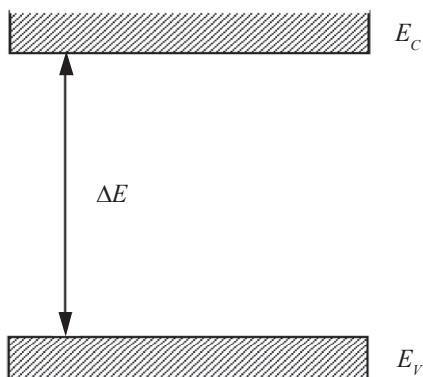


Рис. 4.3. Энергетическая диаграмма, поясняющая модельные представления о собственной проводимости полупроводников

Именно различной шириной запрещенной зоны E_g и характером заполнения электронами зоны проводимости определяются с точки зрения зонной теории электрические свойства твердых тел. Ширина запрещенной зоны характеризует энергию, которую необходимо сообщить валентному электрону, чтобы он стал свободным и мог участвовать в проводимости. Из зонной теории следует, что ширина запрещенной зоны E_g твердых тел определяется химическим составом, отклонением от стехиометрии и агрегатным состоянием соединения, кристаллической и дефектной структурой образца. Величина E_g зависит от температуры, давления, электрических, магнитных, гравитационных полей и других внешних параметров.

Если валентная зона примыкает к зоне проводимости или даже перекрывается с ней, т. е. запрещенная зона отсутствует, то возникает одна гибридная зона, частично заполненная электронами.

Материалы, имеющие такое строение, называют *проводниками*. Так как расстояния между соседними уровнями в них малы, то возможны переходы электронов на свободные уровни зоны проводимости даже в результате теплового движения. Такие электроны под действием внешнего электрического поля участвуют в формировании электрического тока. Следовательно, проводники с точки зрения зонной теории – кристаллы, имеющие электроны в зоне проводимости.

Если запрещенная зона присутствует, но ширина ее относительно невелика ($E_g \leq 3,5$ эВ), то некоторые электроны в результате теплового движения или какого-либо внешнего энергетического воздействия могут, преодолев этот барьер, перейти из валентной зоны в зону проводимости, такое твердое тело является *полупроводником*. Полупроводники с шириной запрещенной зоны менее $\sim 0,3$ эВ называют узкозонными, а с шириной запрещенной зоны более $\sim 3,0$ эВ – широкозонными полупроводниками.

Если ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости более 5–6 эВ, то тепловое движение не может перебросить электроны в зону проводимости. Такие тела называются *диэлектриком*. Диэлектрики с точки зрения зонной теории не имеют электронов в зоне проводимости. Для полупроводников $\Delta E \leq kT$, для диэлектриков $\Delta E \gg kT$, где kT – средняя энергия теплового движения.

Следует заметить, что электропроводность в полупроводнике создается не только в результате перехода электронов в зону проводимости. При таком переходе в валентной зоне появляется незаполненное место, получившее название «дырка». На это незаполненное место могут переходить электроны с других уровней валентной зоны. Процесс заполнения «дырок» электронами равносителен перемещению «дырки» в направлении, противоположном движению электронов, так, как если бы «дырка» была реальной положительной частицей с определенной массой. Такая проводимость называется *дырочной*.

Если в полупроводнике отсутствуют примеси, то его электропроводность называется *собственной*. Наличие примесей увели-

чивает электропроводность полупроводников, что объясняется появлением добавочных энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника. На рис. 4.4, *а* изображены энергетические зоны чистого, *собственного полупроводника*. Если добавочные уровни в запрещенной зоне появились вблизи нижнего края зоны проводимости (рис. 4.4, *б*), то электроны с этих *примесных* уровней будут переходить в зону проводимости. Примеси подобного рода называют *донорными*, а сами эти добавочные уровни – *донорными уровнями* (ДУ).

Если добавочные уровни в запрещенной зоне появляются вблизи верхнего края валентной зоны (рис. 4.4, *в*), то электроны из валентной зоны начнут переходить на эти добавочные уровни. В валентной зоне появляются «дырки», а с ними электропроводность полупроводника, но уже не электронная, а *дырочная проводимость*. Соответствующие примеси называются *акцепторными*, а добавочные уровни, созданные ими в запрещенной зоне, называют *акцепторными уровнями* (АУ).

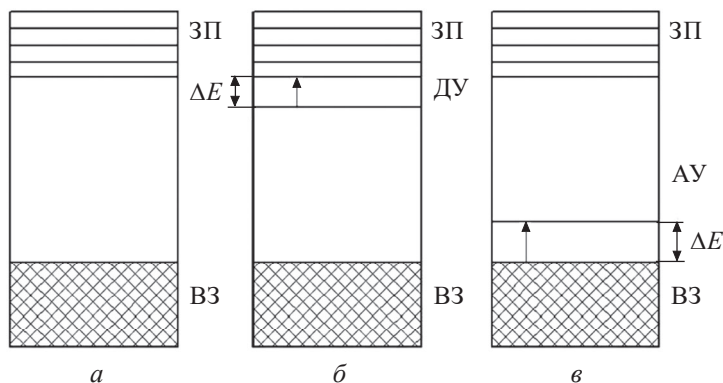


Рис. 4.4. Энергетические зоны:

а – собственного полупроводника; *б* – полупроводника донорного типа;
в – полупроводника акцепторного типа.

Полупроводники с донорной примесью называются проводниками *n*-типа, а полупроводники с акцепторной примесью – полупроводниками *p*-типа.

Таким образом, в полупроводнике n -типа основными носителями заряда, т. е. дающими основной вклад в величину тока, являются электроны, а в полупроводнике p -типа – «дырки».

Величина ширины запрещенной зоны имеет важное значение при генерации света в светодиодах и полупроводниковых лазерах, поскольку именно она определяет энергию испускаемых фотонов. Для изготовления светодиодов и лазеров используются прямозонные полупроводники. В прямозонных полупроводниках экстремумы зон находятся при одном и том же значении волнового вектора и генерация света происходит с большей вероятностью. В непрямозонных полупроводниках потолок валентной зоны и дно зоны проводимости разнесены в пространстве волновых векторов, для выполнения закона сохранения импульса нужно еще испустить фонон с большим квазиимпульсом, и поэтому вероятность излучательной рекомбинации существенно ниже.

2. Методы определения ширины запрещенной зоны полупроводника

Экспериментально величина E_g определяется из анализа различных физических эффектов, связанных с переходами электронов из зоны проводимости в валентную зону под действием термической активации (E_g^{term}) либо квантов света (E_g^{opt}). В этом случае первую из них называют термической, а вторую – оптической шириной запрещенной зоны. По своей величине, исходя из природы полупроводника, положения и энергии примесных уровней, они могут существенно различаться. Обычно E_g^{term} определяют по температурному ходу электросопротивления и коэффициента Холла в области собственной проводимости, а E_g^{opt} – по краю полосы поглощения и длинноволновой границе фотопроводимости. Величину E_g можно оценить также путем измерений магнитной восприимчивости, теплопроводности (биполярная компонента), плотности тока, опытов по туннелированию при низкой температуре и т. п.

Наиболее часто термическую ширину запрещенной зоны полупроводника E_g^{term} определяют, изучая температурную зависи-

мость электропроводности, по углу наклона прямой в координатах $\ln \sigma = f(1/T)$.

Величина $E_g^{opt} = E_g^{term}$ для случая прямых вертикальных оптических переходов; в случае непрямых оптических переходов величина E_g^{opt} может быть как меньше (случай поглощения фонона), так и больше (случай испускания фонона) минимального расстояния между валентной зоной и зоной проводимости ($E_g^{term} = E_g$), причем измеренные значения E_g^{opt} могут существенно зависеть от кристаллографического направления в образце. Обычно $E_g^{opt} = E_g^{term}$ в ковалентных кристаллах, $E_g^{opt} > E_g^{term}$ в ионных кристаллах, $E_g^{opt} < E_g^{term}$ в случае экситонного поглощения света (образования связанных электрона и дырки). В сильно легированных полупроводниках p -типа (полуметаллах) возбуждение электронов в зону проводимости происходит с уровня Ферми E_F , расположенного в валентной зоне соединения, при этом величина E_g^{opt} дополнительно увеличится до $E_g^{opt} \sim E_g^{term} + E_F$.

3. Взаимодействие света с материалом полупроводника

В настоящей работе ширину запрещенной зоны полупроводника E_g предлагается определить оптическим методом. Рассмотрим плоскопараллельную пластину полупроводника, на которую падает монохроматический свет интенсивностью I_0 . Часть падающего света отражается от пластинки, часть поглощается в ней, а часть, интенсивностью I , проходит через пластину. Можно показать, что для тонкой пластины толщиной d имеет место следующее равенство, характеризующее закон Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (4.1)$$

где α – коэффициент поглощения света. Равенство (4.1) можно переписать в следующем виде:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (4.2)$$

Рассмотрим, как меняется в полупроводнике коэффициент поглощения α при изменении длины волны падающего света. Возьмем полупроводник с достаточно большой величиной запрещенной зоны, в котором практически нет свободных носителей. Все уровни валентных зон полностью заполнены, а все уровни зоны проводимости полностью свободны.

На рис. 4.5 стрелкой изображены кванты света, падающего на полупроводник, причем длина стрелки численно равна энергии кванта. Кванты света поглощаются материалом, при этом энергия электронов увеличивается на величину энергии кванта (E_I). Последнее означает, что электрон переходит на более высокий энергетический уровень. В соответствии с принципом Паули возможны только переходы между заполненными и свободными уровнями, т. е. переходы с уровней валентной зоны на уровни зоны проводимости. Рассмотрим для примера электрон с энергией $E = E_V$ и квант света с энергией E_I (показан на рис. 4.5 стрелкой).

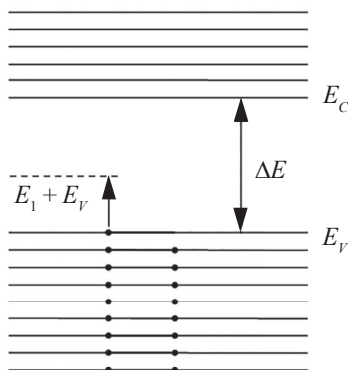


Рис. 4.5. Энергетическая диаграмма, поясняющая поглощение света в полупроводнике

Квант света с энергией E_I не будет поглощен полупроводником, поскольку поглощение означает увеличение энергии электрона от значения E_V до значения $E_V + E_I$, а этот уровень, как видно из рисунка, лежит в запрещенной зоне материала. Легко видеть, что

квант света с энергией $E_1 < \Delta E$ также не будет поглощаться. Поглощение начнется лишь тогда, когда энергия кванта достигнет величины $E_1 = \Delta E$. При этом электрон с заполненного уровня E_v перейдет на свободный уровень E_c . Разумеется, если квант будет иметь энергию $E_1 \geq \Delta E$, то он также будет поглощаться. Таким образом, процесс поглощения света в полупроводнике имеет пороговый характер: до тех пор пока энергия кванта света будет меньше ширины запрещенной зоны, поглощение отсутствует, если же она выше или равна ей, то наблюдается активный рост поглощения.

Обратимся теперь к коэффициенту поглощения α . Если построить зависимость α от длины волны λ падающего света, то она должна иметь вид как на рис. 4.6. Вспомним, что энергия кванта света связана с длиной волны соотношением

$$E_1 = hc/\lambda,$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света, а между длиной волны λ и частотой ν существует обратная зависимость $\nu = c/\lambda$.

При больших значениях λ энергия кванта мала и поглощение отсутствует. При $\lambda = \lambda_{\text{гр}}$ на зависимости $\alpha = f(\lambda)$ происходит резкий излом, связанный с поглощением света (рис. 4.6).

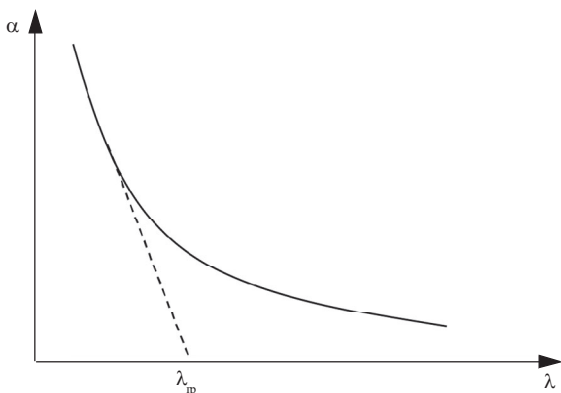


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента поглощения полупроводника от длины волны

Отсюда, если экспериментально определить падающую интенсивность света I_0 , интенсивность прошедшего света I и знать толщину материала d , можно вычислить величину коэффициента поглощения α .

Для прямозонных полупроводников коэффициент поглощения имеет параболическую зависимость от энергии излучения $h\nu$ и ширины запрещенной зоны E_g :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{0.5},$$

где A – постоянная, зависящая от показателя преломления, эффективной массы электрона.

Таким образом, оптическую ширину запрещенной зоны можно определить по спектру поглощения материала путем построения графика зависимости квадрата произведения величины коэффициента поглощения и энергии фотона $(\alpha h\nu)^2$ от граничной энергии фотона $h\nu$. Экстраполяция ее линейного участка на ось абсцисс позволяет определить E_g^{opt} .

4. Описание установки и методика эксперимента

Для исследования оптических и полупроводниковых свойств изучаемых пленок использовали спектрофотометр ПЭ-5300ВИ со специально сконструированными кюветами.

Последовательность выполнения работы:

- 1) записать спектры пропускания и поглощения в диапазоне длин волн от 325 до 1000 нм;
- 2) после математической обработки кривых пропускания графически определить величину оптической ширины запрещенной зоны;
- 3) построить зависимость квадрата произведения величин поглощения и энергии фотона $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$;
- 4) экстраполировать прямолинейный участок до оси абсцисс и найти значение E_g^{opt} .

Тонкая пленка CdS, гидрокимически осажденная из цитратной реакционной смеси, имеет самый высокий уровень пропускания ~ 90 %. Однако это, возможно, определяется ее малой толщиной

(120 нм) по сравнению с остальными тонкопленочными образцами ($d = 450\text{--}490$ нм), уровень пропускания в которых не превышает $\sim 60\%$. Сульфид кадмия относится к прямозонным полупроводникам. Отсюда оптическую ширину запрещенной зоны пленок CdS определяли, сняв спектр поглощения и построив график $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. На рис. 4.7 приведены примеры определения оптической ширины запрещенной зоны для пленок сульфида кадмия, полученных в различных условиях.

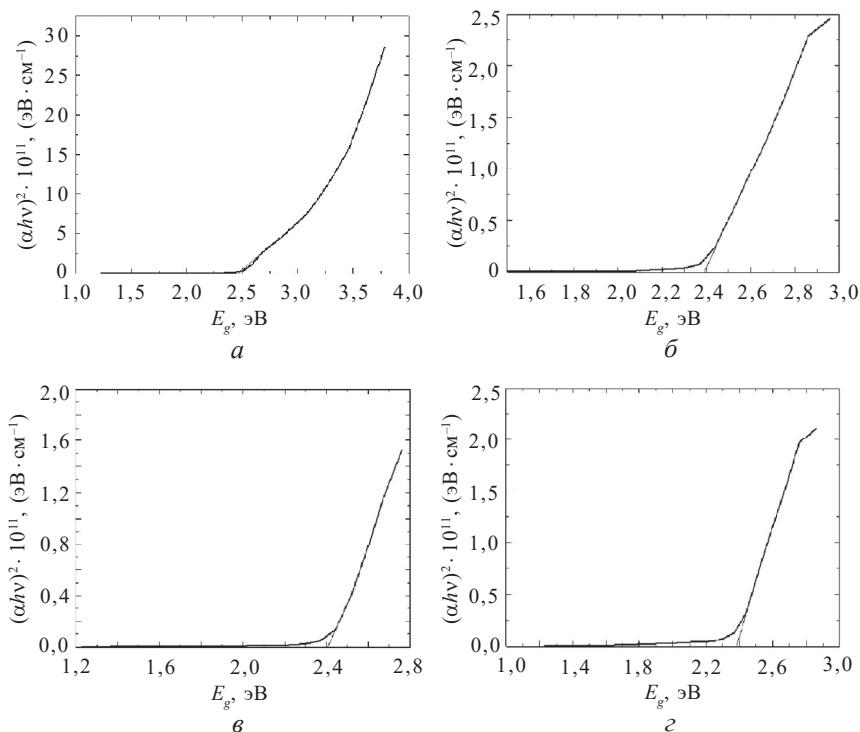


Рис. 4.7. Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} пленок сульфида кадмия, осажденных из цитратной (*a*), этилендиаминовой (*б*), аммиачной (*в*) и цитратно-аммиачной (*г*) смесей

Из рис. 4.7 видно, что для образцов пленок CdS, полученных химическим осаждением из цитратной, этилендиаминовой, аммиачной и цитратно-аммиачной смесей, оптическая ширина запрещенной зоны различается и составляет соответственно 2,47, 2,39, 2,4 и 2,38 эВ.

Выполняемые задания

В лабораторной работе по указанию преподавателя могут использоваться следующие варианты задания:

а) записать спектры пропускания тонких пленок CdS (CdSe, ZnS, ZnTe);

б) по зависимости квадрата произведения величин поглощения и энергии фотона $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона E_g путем экстраполяции его линейного участка на ось абсцисс определить E_g^{opt} .

Порядок проведения работы

Получив от преподавателя задание, необходимо выполнять его в следующей последовательности:

1) измерить толщину полученной тонкой пленки халькогенида металла на интерференционном микроскопе МИИ-4М;

2) на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ записать спектры пропускания и поглощения образца в диапазоне длин волн от 325 до 1000 нм;

3) после математической обработки кривых пропускания определить величину коэффициента поглощения;

4) построить зависимость квадрата произведения величин поглощения и энергии фотона $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$;

5) экстраполировать прямолинейный участок до оси абсцисс и найти значение E_g^{opt} .

Требования к оформлению отчета

Отчет должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;

- экспериментальной части;
- выводов по работе.

Во введении формулируются цель работы и ее практическая значимость.

В теоретической части рассматриваются вопросы ширины запрещенной зоны полупроводниковой тонкой пленки.

В экспериментальной части подробно описывается подготовка прибора и синтезированных пленок сульфида свинца к проведению измерения.

Контрольные вопросы

1. Сформулируйте, основываясь на основных положениях зонной теории, принципиальные различия в строении проводников, полупроводников и диэлектриков.

2. Дайте определение ширины запрещенной зоны. Каковы ее величины в полупроводниковых материалах?

3. В чем различия, исходя из метода определения, оптической и термической ширины запрещенной зоны?

4. Как соотносятся между собой по величине для различных полупроводниковых материалов оптическая и термическая ширина запрещенной зоны?

5. В чем состоит идея (физическая сущность) оптического метода определения ширины запрещенной зоны?

6. Что такое собственный полупроводник?

7. Как увеличение толщины образца влияет на коэффициент поглощения и коэффициент пропускания и с чем это связано?

8. Что называется собственной полосой поглощения полупроводника?

9. Почему край собственной полосы поглощения полупроводника называется длинноволновым?

10. Что такое экситон, почему происходит его образование при низких температурах?

11. Как получают полупроводники p - и n -типа? Как располагаются на зонной диаграмме примесные уровни доноров и акцепторов?

12. Какие процессы происходят в полупроводниках при поглощении света?

13. Что такое собственное и примесное поглощение света?

14. Почему поглощение света собственным полупроводником имеет пороговый характер?

15. Как определяется коэффициент поглощения света в твердых телах?

16. Какие фотоэлектрические явления могут наблюдаться в полупроводниках?

17. В чем состоит явление внутреннего фотоэффекта? Чем оно отличается от внешнего фотоэффекта?

Лабораторная работа 14

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Сульфид свинца и твердые растворы на их основе относятся к числу традиционно используемых фоточувствительных материалов инфракрасной техники. На их основе разрабатываются полупроводниковые датчики, принцип работы которых основан на внутреннем фотоэффекте. С точки зрения достижения высоких пороговых характеристик очевидную перспективу имеет их получение в виде поликристаллических тонких пленок. При внутреннем фотоэффекте энергия, сообщаемая электронам фотонами, должна превышать ширину запрещенной зоны для обеспечения перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, способствуя тем самым появлению неравновесных носителей тока. Именно концентрация неравновесных носителей (электронов или дырок) определяет уровень фоточувствительности полупроводникового материала.

Фоточувствительные материалы и изготовленные на их основе фотоприемники, работающие в режиме обнаружения (т. е. при выходном сигнале, сравнимом с уровнем собственных шумов), обычно описываются следующими фотоэлектрическими параметрами, которые принято считать пороговыми: вольтовая чувствительность и обнаружительная способность. Для оценки этих параметров необходимо знать напряжение сигнала, напряжение шума, ширину эквивалентной шумовой полосы измерительной цепи, площадь чувствительной площадки и ее облученность. При этом экспериментально определяемыми являются лишь напряжение сигнала и напряжение шума. Важнейшими параметрами фоточувствительных материалов, определяющими их практическое использование, являются также темновое сопротивление, постоянная времени и диапазон спектральной чувствительности.

1. Инфракрасное излучение, его источники и законы распространения

Характеристика инфракрасного излучения

Инфракрасное излучение является результатом последовательного превращения кинетической энергии частиц веществ в энергию их возбужденного состояния и затем в энергию электромагнитного излучения. Оно занимает интервал длин волн от 0,77 до 1000 мкм. При этом условно подразделяется на «ближнее», «среднее», «дальнее» и «ультрадальнее» (рис. 4.8). В природе все тела обладают инфракрасным излучением, в связи с чем оно является важнейшим носителем информации об их строении, составе и температуре. Измерение ИК-излучения природных и техногенных объектов – один из основных разделов сенсорной техники.

Температура окружающей среды составляет около 300 К. Максимум излучения такого фона 10 мкм. При повышении температуры тела интенсивность ИК-излучения повышается. При этом увеличивается частота излучения и уменьшается его длина волны. Поверхность Солнца, нагретая до 5900 К, имеет максимум излучения уже на длине волны 0,55 мкм, т. е. в диапазоне видимого света. Измеряя мощность и определяя спектральный диапазон ИК-излучения, можно обнаруживать объекты, контролировать их перемещение в пространстве, определять температуру тел, проводить их химический анализ. «Тепловое изображение» объектов за счет их излучения можно видеть и в темное время суток. На этом же принципе со спутников можно получать тепловое изображение поверхности Земли и решать тем самым многие народно-хозяйственные задачи в области экологии, геологии, сельского хозяйства. За счет наличия в земной атмосфере паров воды и газов (в первую очередь CO_2) происходит частичное поглощение атмосферой определенных длин волн. На рис. 4.9 приведена спектральная кривая поглощения ИК-излучения атмосферой Земли с существующими на ней так называемыми «окнами прозрачности», имеющими важное значение для использования ИК-техники.

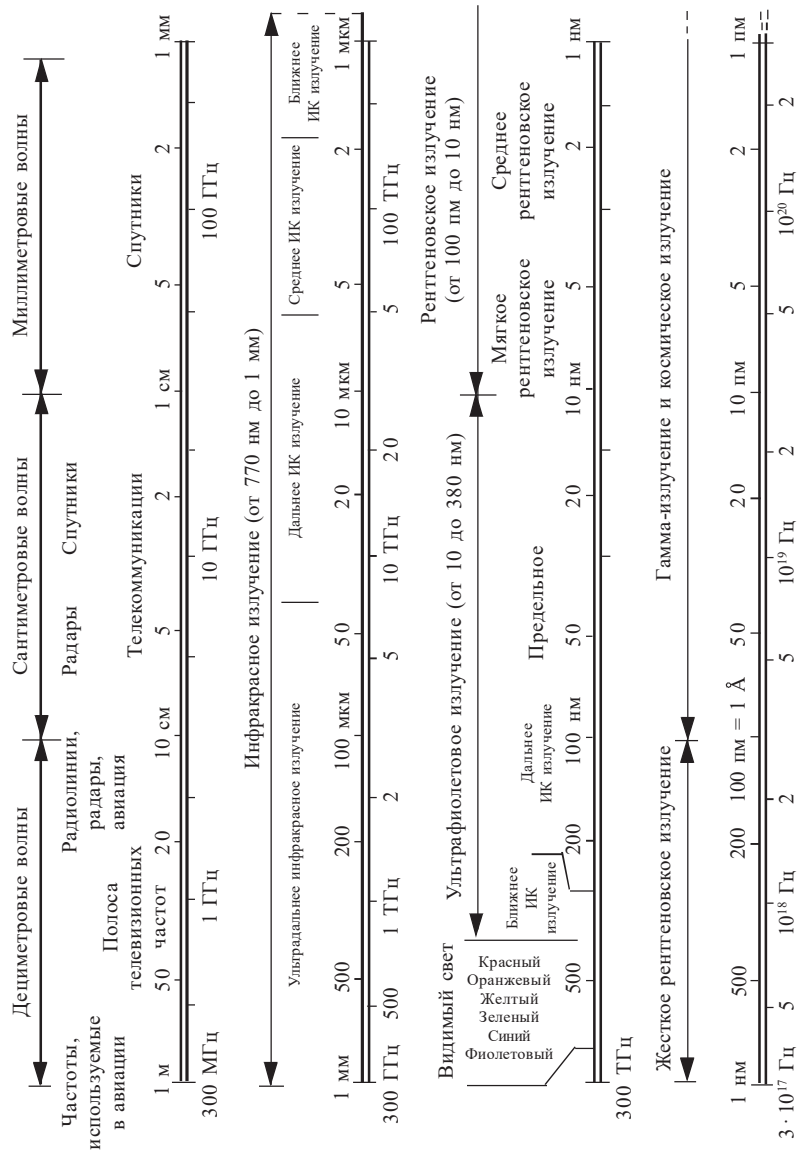


Рис. 4.8. Спектр электромагнитных волн

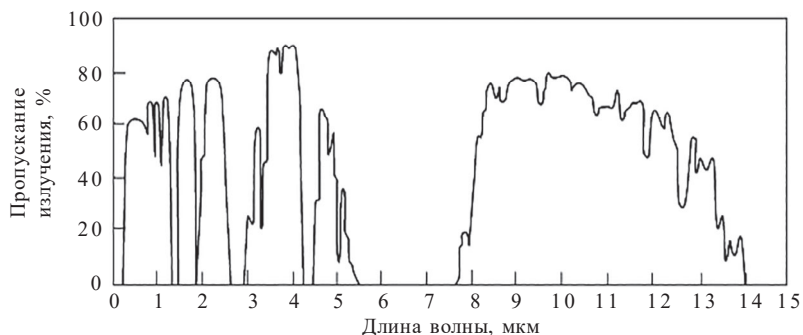


Рис. 4.9. Избирательное поглощение земной атмосферой
лучистого потока, излучаемого Солнцем

Закон Кирхгофа

Закон Кирхгофа устанавливает связь между способностью тела испускать и способностью поглощать энергию излучения. В условиях термодинамического равновесия отношение спектральной плотности испускаемого потока излучения к спектральному коэффициенту поглощения этого тела α_λ для определенных длин волн, температуры и направления излучения есть величина постоянная для всех тел, независимо от их природы, и равная спектральной плотности потока излучения абсолютно черного тела при той же температуре. *Абсолютно черным телом* (АЧТ) принято считать такое условное тело, которое полностью поглощает все падающее на него излучение, независимо от направления его распространения, спектрального состава и состояния поляризации. Фундаментальные законы теплового равновесного излучения формулируются как законы излучения АЧТ.

В условиях термодинамического равновесия спектральная излучательная способность равна поглощательной способности при той же длине волны и температуре $\alpha_\lambda = \epsilon_\lambda$. Это следствие дает возможность рассчитывать излучаемую телом энергию по его спектральному коэффициенту поглощения и спектральной плотности излучения АЧТ (E_0):

$$E_\lambda = \alpha_\lambda E_0(\lambda, T).$$

Тела, хорошо поглощающие излучение в данной спектральной области, хорошо излучают в той же области спектра. Из всех тел при одной и той же температуре абсолютно черное тело обладает максимальной интенсивностью излучения для всех длин волн.

Закон Ламберта

В каждой точке замкнутой системы излучение равновероятно по всем направлениям. Это один из важнейших законов теплового излучения – закон Ламберта. Сила излучения в рассматриваемом направлении пропорциональна косинусу угла между этим направлением и перпендикулярна к излучающей поверхности. Закон Ламберта строго выполняется только для черного тела и идеально рассеивающих или идеально поглощающих поверхностей.

Законы Планка, Стефана – Больцмана

Зависимость функции спектральной плотности излучаемости АЧТ от длины волны и температуры подчиняется закону Планка и описывается формулой

$$E(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} \left[\exp \left(\frac{C_2}{\lambda T} \right) \right]^{-1}, \quad (4.3)$$

где $C_1 = 2\pi h c^2$; $C_2 = hc/k$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $c \approx 2,98 \cdot 10^{10}$ см·с⁻¹ – скорость света в вакууме; $k = 1,3805 \cdot 10^{-23}$ Дж·град⁻¹ – постоянная Больцмана; $C_1 = 3,74 \cdot 10^4$ Вт·мкм⁴·см⁻² = $3,74 \cdot 10^{-12}$ Вт·см²; $C_2 = 1,438 \cdot 10^4$ мкм·град.

Чтобы найти полную излучаемость тела, проводят интегрирование во всем диапазоне спектра $\lambda = [0; \infty]$.

$$\int_0^{\infty} E(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4$$

или

$$E = \sigma T^4, \quad (4.4)$$

где $\sigma = 5,67032 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴) – постоянная Стефана – Больцмана.

Равенство (4.4) известно как закон Стефана – Больцмана, который гласит: излучаемость АЧТ пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры.

Закон смещения Вина

Дифференцируя формулу Планка (4.3) по λ , находим, что она имеет максимум λ_{\max} , который связан с температурой излучающей поверхности уравнением

$$\lambda_{\max} T = \text{const} = b = 2897,82 \text{ мкм} \cdot \text{К},$$

являющимся математическим выражением закона Вина: *произведение длины волны максимального излучения тела на его абсолютную температуру есть величина постоянная.*

С увеличением температуры максимум излучения АЧТ смещается в сторону более коротких длин волн.

Излучение реальных тел

Излучение реальных тел отличается от излучения АЧТ и зависит от ряда конкретных характеристик тела (состояния поверхности, микроструктуры, природы материала и т. д.). Это происходит потому, что излучение элемента поверхности реального тела не имеет одинаковой вероятности испускания всех частот, как у АЧТ. Для таких тел распределение молекул по скоростям может отличаться от максвелловского, а распределение элементарных излучателей (элементов поверхности) по возбужденным уровням может отличаться от распределения Больцмана. Поэтому реальные вещества обладают большим разнообразием радиационных свойств с существенной зависимостью их от многих параметров и условий.

Если тело имеет сплошной спектр излучения, а распределение интенсивности по нему подобно распределению для АЧТ, то такое излучение называется серым.

Максимумы излучения серых и черных тел при одной и той же температуре совпадают и для них имеет место равенство

$$E(T) = \varepsilon(T)\sigma T^4,$$

где $\varepsilon(T)$ – коэффициент излучения (коэффициент серости, коэффициент черноты, излучательная способность) и

$$\varepsilon(T) = E(T)/E_{\text{АЧТ}}(T).$$

Коэффициент излучения равен коэффициенту поглощения $\alpha(T)$ при тех же значениях температуры и длины волны.

$$\varepsilon(T) = \alpha(T).$$

Излучательная способность реальных тел всегда меньше 1.

Применительно к серым излучателям можно пользоваться всеми формулами для АЧТ с добавлением коэффициента излучения $\varepsilon(T)$.

Эталонные или измерительные источники излучения

При решении ряда задач в качестве эталонных источников излучения используются АЧТ, нагретые до различных температур, измерительные лампы накаливания, специальные излучатели.

Идеальным тепловым излучателем является АЧТ. Чаще всего АЧТ изготавливаются в виде полостей. Наиболее распространенные формы полостей, применяемых в моделях АЧТ, показаны на рис. 4.10.

На рис. 4.11 изображена конструкция эталонного черного тела с конической формой полости.

2. Приемники инфракрасного излучения

Приемником оптического излучения (ПИ) называется элемент или устройство, предназначенное для приема и преобразования энергии оптического излучения в какие-либо другие виды энергии.

Приемники излучения можно разбить на четыре группы: тепловые, фотоэлектрические (на внутреннем и внешнем фотоэффекте), фотохимические и прочие, не вошедшие в первые три группы.

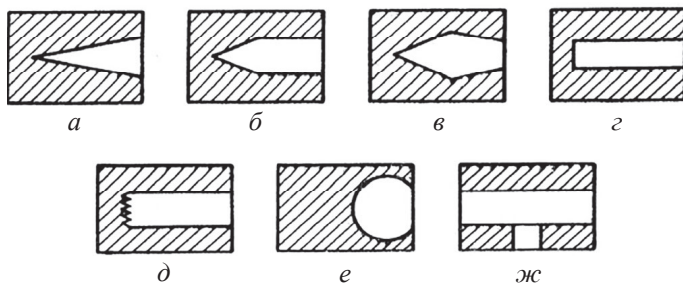


Рис. 4.10. Формы полостей, применяемые для создания моделей АЧТ:
а–в – полости с использованием кругового конуса; *г–д* – цилиндрические или коробчатые полости с гладким и гофрированным дном; *е* – сферическая полость;
ж – трубка с отверстием (щелью)

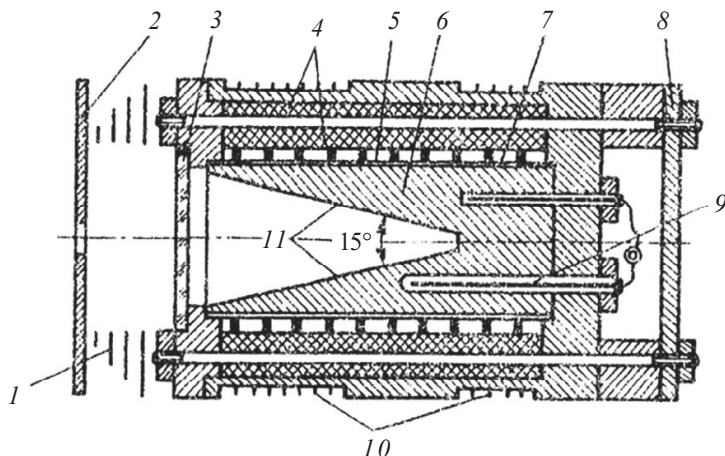


Рис. 4.11. Конструкция эталонного черного тела
с конической формой полости:

1 – диафрагмы-радиаторы, охлаждаемые воздухом; *2* – сменные калиброванные диафрагмы; *3* – защитное окно, прозрачное для рабочего спектрального диапазона; *4* – теплоизолятор; *5* – нагревательная спираль с переменным шагом; *6* – медный цилиндрический стержень (в котором выточен конус); *7* – изолятор из слюды; *8* – крышка (закрывает выводы термисторов); *9* – термисторы; *10* – ребра на корпусе (для лучшего охлаждения); *11* – шероховатая коническая полость

К *тепловым ПИ* относятся болометры, термоэлементы, калориметры, пироэлектрические ПИ, оптико-акустические ПИ, дилатометрические ПИ. Они основаны на преобразовании оптического излучения сначала в тепловую энергию, а затем в электрическую и отличаются друг от друга физическими принципами работы.

Фотоэлектрические ПИ делятся на две большие группы – на основе *внутреннего* и *внешнего фотоэффекта*. В фотоэлектрических ПИ падающие на ПИ фотоны оптического излучения прямо взаимодействуют с его кристаллической решеткой, в результате чего освобождаются носители тока. Если носители тока переходят в зону проводимости и остаются в полупроводнике, то наблюдается *внутренний фотоэффект*. В фоторезисторах *внутренний фотоэффект* приводит к увеличению их электропроводности (фотопроводимости).

В качестве материалов ИК-приемников в настоящее время используют кремний, германий, сульфиды и селениды свинца (PbS , PbSe), антимонид индия (InSb), твердые растворы замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ и ряд других.

Сульфид свинца ($\Delta E_g = 0,4$ эВ) обладает фоточувствительностью в спектральном диапазоне $0,4\text{--}3,0$ мкм с максимумом в области $2,3\text{--}2,5$ мкм. При этом в «ближнем» диапазоне ИК-спектра он является одним из наиболее чувствительных материалов. В видимой области спектра высокой фоточувствительностью обладает такой широкозонный материал, как CdS ($\Delta E_g = 2,4$ эВ). Поэтому получение твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, в которых свинец в кристаллической решетке PbS частично замещается кадмием, обеспечивает регулирование диапазона спектральной чувствительности и положения ее максимума за счет изменения состава (x) твердого раствора. На рис. 4.12 приведены кривые спектральной чувствительности PbS , CdS и твердых растворов на их основе.

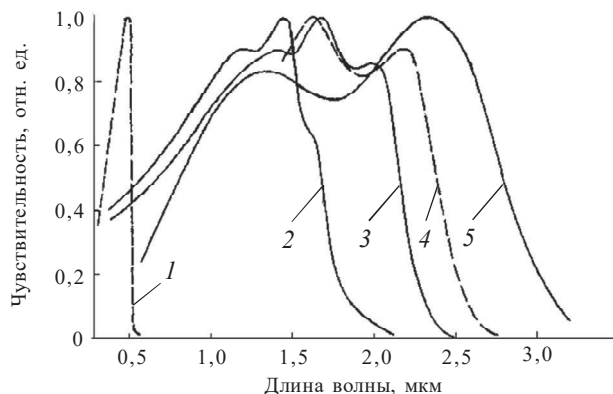


Рис. 4.12. Относительные спектральные характеристики фотопроводимости пленок:

1 — CdS; 2 — $\text{Cd}_1\text{Pb}_7\text{S}_8$; 3 — $\text{Cd}_1\text{Pb}_{15}\text{S}_{16}$; 4 — $\text{Cd}_1\text{Pb}_{26}\text{S}_{27}$; 5 — PbS

3. Параметры и характеристики приемников излучения

Для оценки технических свойств и эффективности использования ПИ применяют систему параметров и характеристик.

Параметр — это величина, характеризующая определенное свойство ПИ, служащая критерием оценки его качества при работе в определенных условиях. Параметр можно измерить экспериментально или вычислить по данным измерений других величин.

Характеристикой называют зависимость, описывающую изменение какого-либо параметра ПИ при изменении внешних факторов. Характеристику можно выразить формулой, графиком или таблицей.

Основными параметрами и характеристиками ИК-приемников являются внутреннее (темновое) сопротивление, вольт-ваттная чувствительность, шумы приемника, пороговая чувствительность, удельная обнаружительная способность, постоянная времени, спектральная характеристика.

Внутреннее (темновое) сопротивление фотоприемника

Исходя из фундаментальных свойств полупроводника, его проводимость определяется концентрацией и подвижностью носителей – электронов и дырок.

В связи с особым энергетическим статусом поверхности проводимость полупроводника в пленочном состоянии будет определяться концентрацией и состоянием носителей в приповерхностных слоях материала. И чем меньше толщина пленки, тем выше будет ее вклад в общую проводимость. Для материалов, находящихся в поликристаллическом состоянии, особую роль в обеспечении проводимости играют межкристаллитные энергетические барьеры. В оптоэлектронике в качестве практически используемого параметра применяется величина, обратная проводимости, – внутреннее или темновое сопротивление. Величина его во многом определяет практическую реализуемость фоточувствительного материала в фоторезистивных приборах.

Вольт-ваттная чувствительность

Вольт-ваттная чувствительность (S_u В · Вт⁻¹) определяется как отношение сигнала в вольтах, возникающего на нагрузочном сопротивлении (в согласованном режиме), к величине потока излучения определенного состава, падающего на чувствительный элемент фотоприемника:

$$S_u = \frac{U_c}{E_s \cdot A_\phi}, \quad (4.5)$$

где U_c – величина фотоответа, В; E_s – эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительный элемент фотоприемника, выраженная в Вт · см⁻², определяемая источником излучения и конструкцией измерительного стенда; A_ϕ – площадь чувствительного элемента фотоприемника, см².

Различают интегральную и монохроматическую вольт-ваттную чувствительность, исходя из интегрального либо монохроматичес-

кого потока излучения. Обычно фотоприемник оценивают интегральной вольт-ваттной чувствительностью.

Следует сказать, что величина вольт-ваттной чувствительности пропорциональна величине напряжения, приложенного к цепочке фоторезистор – нагрузка, и обратно пропорциональна площади чувствительного элемента.

Определение вольт-ваттной чувствительности проводится путем измерения сигнала фотоотклика, выражающегося в форме падения напряжения на согласованном нагрузочном сопротивлении измерительных стендов при частоте модуляции лучистого потока 800, 1000 или 1200 Гц и последующем расчете по формуле (4.5). Напряжение смещения устанавливается в зависимости от размера чувствительного элемента и составляет в среднем $10\text{--}30 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Задаваемые значения эффективной облученности учитывают коэффициент формы модулятора, конструктивные особенности измерительных стендов и относительную световую эффективность источника излучения. При сравнении между собой фотодетекторов по вольт-ваттной чувствительности определяют также ее удельную величину как величину, приведенную к 1 В напряжения смещения.

Шумы фотоприемника

Под шумами понимают хаотические сигналы с переменной амплитудой и частотой, случайно возникающие в цепи приемника. Уровень шума ограничивает предельные возможности приемника в части регистрации слабых сигналов. Для фоторезистора характерны токовые ($1/f$) и радиационные (фоновые) шумы. Первые являются следствием изменения сопротивления цепи приемника при протекании темнового тока, возникающего вследствие теплового движения электронов и их рекомбинации с положительными носителями (дырками), а также характеризуют качество контактов. Вторые появляются вследствие реакции приемника на флуктуации фонового излучения от его среднего значения, что проявляется флуктуациями скоростей генерации и рекомбинации носителей заряда.

При достаточно глубоком охлаждении именно он определяет предел пороговой чувствительности фотоприемника. В то же время при уменьшении толщины фоточувствительной пленки определяющим становится вклад токовых или $1/f$ шумов.

Шумы измеряются в вольтах и для различных фотоприемников на основе сульфида и селенида свинца составляют, как правило, от единиц до нескольких десятков микровольт.

Величина собственного шума фотоприемника ($U_{\text{ш}}$) определяется как

$$U_{\text{ш}} = \sqrt{U_{\text{с}}^2 - U_{\text{ут}}^2},$$

где $U_{\text{с}}$ – измеренное напряжение суммарного значения шума фотоприемник – усилительный тракт; $U_{\text{ут}}$ – напряжение шума усилительного тракта измерительного стенда.

Пороговая чувствительность

Минимальная величина лучистого потока определенного спектрального состава, падающего на фотоприемник, которая на входе создает сигнал, равный напряжению шумов, представляет собой пороговую чувствительность. Пороговая чувствительность, отнесенная к полосе пропускания 1 Гц и единичной площади фоточувствительного элемента (1 см^2), получила название удельной пороговой чувствительности:

$$P_{(1 \text{ Гц}, 1 \text{ см}^2)} = \frac{U_{\text{ш}}}{S_{\text{у}} \cdot \sqrt{\Delta f}} \text{ (Вт} \cdot \text{Гц}^{-0,5}\text{)},$$

где $U_{\text{ш}}$ – напряжение шумов приемника, В; $S_{\text{у}}$ – вольт-ваттная чувствительность, $\text{В} \cdot \text{Вт}^{-1}$; Δf – полоса частот усилительного тракта, Гц.

Удельная обнаружительная способность

Удобнее пользоваться величиной, обратной P , приведенной к единичной приемной площадке, названной удельной обнаружительной способностью (D^*). Она не зависит от площади чувствительного элемента.

$$D^* = \frac{S_u \cdot \sqrt{\Delta f \cdot A_\Phi}}{U_{\text{ш}}} \quad (\text{см} \cdot \text{Гц}^{0,5} \cdot \text{Вт}^{-1}).$$

Удельная обнаружительная способность (D^*) характеризует возможность использования фотоприемника для обнаружения предельно малых сигналов. Чем больше по абсолютной величине удельная обнаружительная способность, тем лучшей чувствительностью обладает фотоприемник; D^* является результирующим параметром, позволяющим сравнивать любые фоторезисторы для заданных условий измерений: температуры, величины телесного угла и частоты модуляции лучистого потока. Отношение удельной обнаружительной способности к коэффициенту использования излучения K_u дает величину удельной обнаружительной способности в максимуме спектральной характеристики:

$$D_{\lambda_{\text{max}}}^* = \frac{D^*}{K_u}.$$

Определение обнаружительной способности фотоприемников проводится расчетным путем по результатам измерений их вольт-ваттной чувствительности или сигнала фотоотклика, напряжения шума при оптимальном значении напряжения смещения, обеспечивающем максимальное соотношение величины сигнал – шум с учетом облученности чувствительной площадки и ее площади. В качестве расчетных формул для определения D_λ^* используют выражение

$$D_\lambda^* = \frac{S_u}{U_{\text{ш}}} \cdot \frac{\sqrt{\Delta f \cdot A_\Phi}}{K_u} = \frac{U_c \sqrt{\Delta f}}{U_{\text{ш}} \cdot E_\Phi \cdot \sqrt{A_\Phi \cdot K_u}} \quad (\text{см} \cdot \text{Гц}^{0,5} \cdot \text{Вт}^{-1}).$$

Для уточнения условий измерения D^* используют обозначения в скобках, например, $D^*(500 \text{ К}, 800, 1)$ означает, что цветовая температура источника излучения равна 500 К, частота модуляции составляет 800 Гц, а полоса пропускания 1 Гц.

Постоянная времени

Постоянная времени (τ) характеризует быстроедействие прибора и определяет максимально возможную частоту модуляции лучистого потока, падающего на приемник. Под ней понимают промежуток времени от начала момента облучения приемника до момента, когда выходная величина сигнала достигает 0,63 установившегося максимального значения (0,7 при синусоидальной модуляции). Если τ очень велико, то при большой частоте модуляции (прерывания потока) приемник не будет успевать реагировать на излучение. Это приведет к снижению выходного сигнала, а следовательно, к уменьшению пороговой чувствительности и обнаружительной способности.

Спектральная характеристика

Под спектральной характеристикой понимают изменение вольтовой или пороговой чувствительности фотоприемника в зависимости от длины волны принимаемого монохроматического излучения. На спектральной характеристике выделяют характерные точки, которые соответствуют максимальной монохроматической чувствительности фотоприемника ($\lambda = \lambda_{\text{макс}}$) и чувствительности, равной 0,1 от максимальной (λ_1 – коротковолновая граница чувствительности, λ_2 – длинноволновая граница чувствительности); λ_1 и λ_2 в целом определяют спектральный диапазон чувствительности фотоприемника. Для сравнения различных фотоприемников используют относительные спектральные характеристики, которые получают путем определения фоточувствительности на определенной длине волны к $\lambda_{\text{макс}}$. При известной величине запрещенной зоны полупроводникового материала, выраженной в электрон-вольтах, длинноволновая граница фоточувствительности в микрометрах может быть определена как

$$\lambda_{\text{гр}} = \frac{1,24}{\Delta E} \text{ мкм.}$$

Спектральные характеристики фотоприемников на основе одного и того же полупроводникового материала (в частности, PbS, PbSe, CdS) могут существенно различаться как положением $\lambda_{\text{макс}}$, так и непосредственно спектральным диапазоном чувствительности, что, как правило, определяется химическим и фазовым составом материала чувствительного слоя, присутствие в котором электрически активных примесей приводит к изменению ширины запрещенной зоны в сравнении с ΔE основного полупроводникового материала.

4. Технология изготовления фоточувствительных элементов

Для исследования фоточувствительных свойств осажденных пленок сульфида свинца и твердых растворов на его основе необходимо изготовить сенсорные элементы. Технология их изготовления включает следующие операции:

1) из подложки с осажденной на ней пленкой скрайбированием вырезается полоса шириной 10 мм;

2) вдоль вырезанной полоски по центру наклеивается синяя изолента или скотч шириной 5 мм для защиты чувствительного слоя по всей длине образца;

3) на незащищенные части чувствительного слоя, представляющие собой боковые полосы шириной 2,5 мм, электрохимическим способом наносится пленка металлического никеля. Никель является материалом, обеспечивающим омический контакт с полупроводниковой пленкой сульфида свинца. Нанесение никелевого слоя проводится в специальной электрохимической ячейке при плотности тока, заданной преподавателем;

4) после нанесения ровного никелевого покрытия, которое в дальнейшем будет играть роль контактных площадок в элементах, подложка тщательно промывается дистиллированной водой, промокается фильтровальной бумагой и сушится на воздухе в течение не менее 15 мин;

5) после сушки с подложки удаляют защитную полосу изо-ленты или скотча, избегая попадания на чувствительный слой влаги либо других загрязнений;

6) проводят скрайбирование подложки с никелевыми контак-тами вдоль ее короткой стороны с шагом 5 мм, нарезаая сенсорные элементы с размерами 10×5 мм;

7) изготовленные элементы маркируют, нанося на их обрат-ную сторону карандашом порядковые номера.

Изготовленные таким образом сенсорные элементы имеют пло-щадь чувствительного слоя 5×5 мм². Для последующих исследова-ний фоточувствительных свойств отбирают три наиболее каче-ственно изготовленных элемента (чипа), исключая по возможнос-ти элементы, являющиеся на подложке крайними.

5. Принципиальная блок-схема по измерению фотоэлектрических параметров К.54.410

Для измерения фотоэлектрических параметров фотоприемников используются специальные стенды. К их числу относится серий-ная установка К.54.410 производства завода «Кварц». На рис. 4.13 приведена ее принципиальная блок-схема.

Источником ИК-излучения в установке является АЧТ, темпера-тура которого с помощью системы охлаждения поддерживается на уровне 573 К. В плоскости размещения чувствительного элемен-та АЧТ обеспечивает облученность около 10^{-4} Вт · см⁻². В установ-ке смонтирован механический модулятор оптического потока, по-зволяющий установить три скоростных режима его модуляции: 400, 800 и 1200 Гц. Имеется блок нагрузочных сопротивлений от 10 до 1750 кОм, усилитель сигнала, источник постоянного тока для обеспечения напряжения смещения на измеряемом элементе до 100 В. Измеряемый фотоприемник или чувствительный элемент закрепляется в специальной кассете с помощью прижимных контак-тов. В комплект установки входят также универсальный вольтметр для измерения темнового сопротивления фотоприемника и осцил-лограф. Приемник-фоторезистор подключается к усилителю парал-

тельно нагрузочному сопротивлению (рис. 4.14), которое подбирается по возможности равным его темновому сопротивлению.

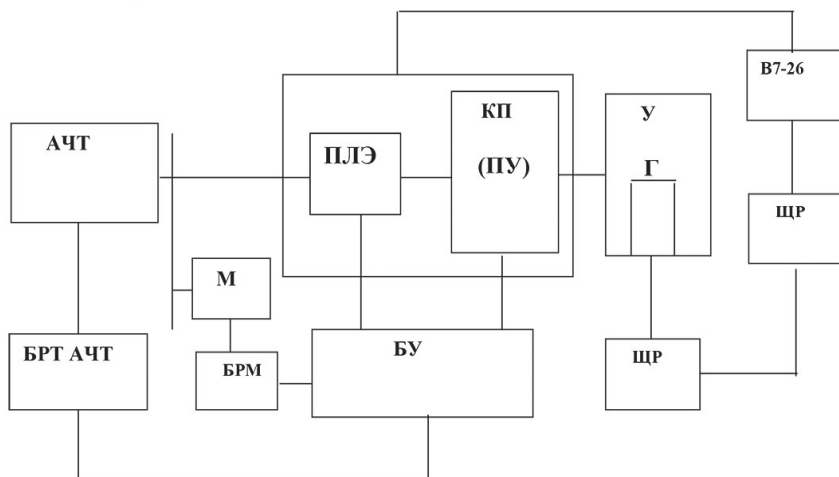


Рис. 4.13. Блок-схема установки К.54.410:

АЧТ – абсолютно черное тело; БРТ АЧТ – блок регулирования температуры АЧТ; М – модулятор; БРМ – блок регулирования частоты модуляции; ПЛЭ – приемник лучистой энергии; БУ – блок управления системами; КП (ПУ) – входное устройство с блоком нагрузочных сопротивлений; У – усилитель; Г – калибровочный генератор; В7-26 – универсальный вольтметр

Сигнал фотоотклика в форме падения напряжения снимается с нагрузочного сопротивления. Для обеспечения направленного движения носителей в полупроводниковом слое чувствительного элемента на фотоприемник подается напряжение смещения, величина которого составляет от 5 до $50 \text{ В} \cdot \text{мм}^{-1}$.

Порядок работы на стенде К.54.410

1. Включить в сеть установку, а также через стабилизатор напряжения вольтметр, осциллограф.
2. Включить водяную помпу термостата, обеспечивающую охлаждение АЧТ.

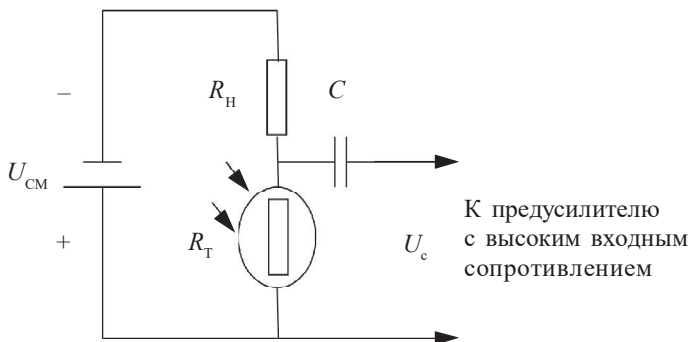


Рис. 4.14. Схема подключения фоторезистора к усилителю:

R_T – темновое сопротивление фоторезистора; R_H – сопротивление нагрузки; U_c – сигнал фотоотклика в форме падения напряжения; U_{CM} – напряжение смещения, подаваемое на цепочку ($R_T - R_H$)

3. Включить тумблер «разгон» и в течение 30 мин провести разогрев АЧТ до рабочей температуры. Показателем выхода на рабочий режим является «0» положения стрелки на контрольном приборе «температура АЧТ».

4. Выбрать и соответствующим тумблером установить частоту модуляции излучения (400, 800, 1200 Гц).

5. Установить необходимое напряжение смещения на фотоприемнике (до 100 В).

6. Измерить собственные шумы установки, включив тумблер $U_{ш}$ и считав показания с измерительного прибора $U_{ш} - U_c$.

7. Установить фотоприемник в кассету, закрепив его прижимными контактами.

8. Измерить темновое сопротивление фотоприемника, включив тумблер R_T и считав показания со шкалы универсального вольтметра В7-26.

9. Установить соответствующее R_T нагрузочное сопротивление, подобрав переключателем ближайшее по величине значение. При значениях $R_T > 1750$ кОм установить нагрузочное сопротивление 1750 кОм.

10. Измерить шумы фотоприемника, включив тумблер $U_{\text{ш}}$ и считав показания с измерительного прибора $U_{\text{ш}} - U_{\text{с}}$.

11. Измерить сигнал фотоотклика, включив тумблер $U_{\text{с}}$ и считав показания с измерительного прибора $U_{\text{ш}} - U_{\text{с}}$. По экрану осциллографа убедиться в синусоидальном по форме характере сигнала.

12. Провести необходимые расчеты.

6. Экспериментальная часть

Основные положения, касающиеся пленок PbS

Цель работы – изготовить чувствительные элементы на основе сульфида свинца, провести измерение их основных параметров и установить влияние на свойства пленок содержания в реакционной смеси солей галогенидов аммония.

Сульфид свинца является одним из наиболее чувствительных материалов к ближней ИК-области спектра. В связи с этим он находит широкое применение в оптоэлектронике при создании высокотемпературных пирометров, датчиков открытого пламени, спектрофотометров, систем контроля технологических операций в металлургии, машиностроении, орбитальных фотоприемных устройств для обнаружения пусков баллистических ракет.

Относительно механизма фоточувствительности пленок PbS в настоящее время нет единого мнения. Общепринятой считается точка зрения, что определяющий вклад в фоточувствительность вносит оптимальное содержание в осажденном слое кислорода или кислородсодержащих фаз (PbO , PbSO_4 , PbSO_3 и др.). На кафедре физической и коллоидной химии УГТУ-УПИ было установлено, что сенсibilизировать пленки сульфида свинца можно также путем введения в реакционную смесь при их осаждении галогенидов аммония. Существует предположение, что фоточувствительность пленок PbS в данном случае является следствием легирования материала галогенид-ионами. Этот процесс сопровождается изменением типа проводимости полупроводника (с n на p) и оптимизацией концентрации в слое носителей.

Экспериментально было установлено, что введение в реакционную смесь солей NH_4Cl , NH_4I и изменение их концентрации в растворе в каждом случае по-своему изменяет морфологию и фотоэлектрические свойства химически осажденных пленок PbS . При комнатных температурах наибольшей фоточувствительностью обладают пленки, полученные с добавками йодистого аммония.

Зависимости основных параметров пленок от концентрации в реакционной смеси галогенидов аммония являются важными для практического использования.

Выполняемые задания

Используя измерительный стенд К.54.410 для всех отобранных чипов:

а) провести измерение:

- темнового сопротивления (R_T), кОм;
- сигнала фотоотклика (U_c), мкВ;
- шумов ($U_{ш}$), мкВ.

Результаты измерений внести в таблицу (прил. 4). Для каждого параметра, соответствующего определенной концентрации в растворе галогенида аммония, определить среднеарифметическое значение по результатам измерения трех чувствительных элементов;

б) по среднеарифметическим значениям U_c и $U_{ш}$ рассчитать величины вольт-ваттной чувствительности элементов (S_u);

в) используя значения вольт-ваттной чувствительности, рассчитать величины обнаружительных способностей элементов (D_{λ}^*) по формуле (4.5). При расчете принять значение эквивалентной шумовой полосы усилителя 125 Гц, величину облученности в плоскости чувствительного элемента $10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, значение коэффициента использования излучения – 0,013;

г) построить графические зависимости омического сопротивления и вольт-ваттной чувствительности от содержания в реакционной смеси соли галогенида аммония: $R_T = f([\text{NH}_4\Gamma])$; $S_u = f([\text{NH}_4\Gamma])$.

Требования к оформлению отчета

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов.

Во введении формулируется цель работы и описываются методы ее достижения. В теоретической части описываются законы оптического излучения, типы приемников ИК-излучения и их основные параметры. Отмечается значение для сенсорной техники датчиков ИК-излучения на основе сульфида свинца.

В экспериментальной части приводятся порядок выполнения работы, технология изготовления чувствительных элементов, характеристика измерительного стенда К.54.410 и принципиальная электрическая схема измерения параметров фоторезисторов. Указываются основные условия измерения: температура, напряжение смещения, частота модуляции излучения, полоса пропускания усилителя, величина облученности и значение коэффициента использования излучения.

Выводы по работе должны содержать описание полученных результатов измерения параметров чувствительных элементов. Необходимо отметить характер полученных зависимостей параметров чувствительных элементов от содержания в реакционной смеси галогенида аммония. Указать, каким его значениям соответствуют максимальные значения вольт-ваттной чувствительности и обнаружительной способности.

Контрольные вопросы

1. Какой диапазон спектра соответствует ИК-излучению и на какие поддиапазоны его условно подразделяют?
2. Какие основные законы оптического излучения вы знаете?
3. Что такое «окна прозрачности атмосферы»?

4. Какие полупроводниковые материалы, фоточувствительные к ИК-области спектра, вам известны?

5. Дайте определение параметра и характеристики фотоприемника.

6. Что такое «обнаружительная способность фотоприемника» и в каких единицах она измеряется?

7. Какую роль выполняет добавка солей галогенидов аммония в реакционной смеси?

Основные положения, касающиеся пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Цель работы – изготовить чувствительные элементы на основе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, провести измерение их основных параметров и установить влияние на свойства пленок содержания в реакционной смеси хлористого кадмия.

Совместным гидрохимическим осаждением сульфидов свинца и кадмия могут быть получены пересыщенные твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ на основе сульфида свинца, содержание CdS в которых может достигать 20 моль · %. Образование твердого раствора приводит к кардинальному изменению фото- и электрофизических свойств сульфида свинца. Характер изменения некоторых из них (ширина запрещенной зоны, диапазон и максимум спектральной чувствительности) подчиняются правилу аддитивности:

$$y = xy_1 + (1 - x)y_2,$$

где y , y_1 , y_2 – некоторое физическое свойство соответственно твердого раствора и индивидуальных сульфидов кадмия и свинца.

Изменяя состав твердого раствора, можно целенаправленно управлять областью спектральной чувствительности осажденной пленки, а также другими ее фотоэлектрическими параметрами. Одним из основных факторов регулирования состава твердого раствора является изменение соотношения концентраций незакомплексированных ионов кадмия и свинца в реакционной смеси (рис. 4.15). Это может быть обеспечено, например, путем варьирования в реак-

торе содержания соли кадмия. Как видно из рис. 4.15, указанная зависимость имеет сложный вид и включает область экстремума. Состав твердого раствора может быть определен рентгеноструктурным анализом по изменению периода кристаллической решетки сульфида свинца. Замещение атомов свинца кадмием приводит к уменьшению периода решетки за счет меньшей величины ионного радиуса последнего.

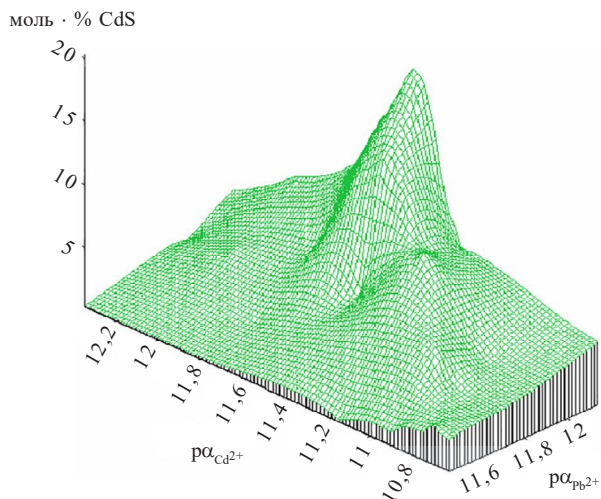


Рис. 4.15. Содержание сульфида кадмия в твердом растворе замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от концентрации незакомплексованных ионов свинца и кадмия в реакционной смеси, моль · л⁻¹:

$$[\text{Na}_3\text{Cit}] = 0,3; [\text{NH}_4\text{OH}] = 4,5; [\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}] = 0,6.$$

Концентрации солей свинца и кадмия изменяются в интервалах, моль · л⁻¹:

$$[\text{PbAc}_2] = 0,01-0,1; [\text{CdSO}_4] = 0,01-0,1$$

При осаждении твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ из системы $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ содержание сульфида кадмия в нем на участке от 0 до максимально возможного значения x достаточно точно может быть рассчитано с использованием эмпирического выражения

$$x (\text{моль} \cdot \%) = 8,4(pC_0^{\text{Pb}} - 0,98) + 14,5p \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} (pC_0^{\text{Pb}} - 0,92), \quad (4.6)$$

где C_0^{Pb} – исходная концентрация соли свинца. Для рабочей области pH 10,5–11,0 концентрация незакомплексованных ионов свинца с допустимой погрешностью может быть рассчитана с учетом константы нестойкости прочного гидроксоцитратного комплекса PbOHCit^{2-} , а концентрация ионов кадмия с учетом 4–6 координированных комплексов металла с аммиаком. Соответствующие выражения имеют вид

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1,9 \cdot 10^{-14} \cdot C_0^{\text{Pb}} [\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Na}_3\text{Cit}]},$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{C_0^{\text{Cd}}}{\frac{[\text{NH}_3]^4}{7,6 \cdot 10^{-8}} + \frac{[\text{NH}_3]^5}{1,6 \cdot 10^{-7}} + \frac{[\text{NH}_3]^6}{3,98 \cdot 10^{-6}}}.$$

Твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ являются перспективными материалами сенсорной техники. На их основе могут быть изготовлены фотоприемники и фотоприемные устройства для систем контроля и автоматизации технологических процессов в различных областях техники, а также приборы с зарядовой связью (ПЗС), совмещающие в себе функции детектирования излучения и процесс первичной обработки сигнала.

Задания и порядок их выполнения

1. По данным состава реакционной смеси с использованием эмпирического выражения (4.6) рассчитать содержание сульфида кадмия в твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (см. лабораторную работу 9).

2. Используя измерительный стенд К.54.410 для всех отображенных чипов, провести измерения:

- темнового сопротивления (R_{T});
- сигнала фотоотклика ($U_{\text{с}}$), мкВ;
- шумов ($U_{\text{ш}}$), мкВ.

Результаты измерений занести в таблицу (прил. 5). Для каждого параметра, соответствующего определенному содержанию в твердом растворе сульфида кадмия, определить его среднеарифметическое значение по данным замеров трех чувствительных элементов.

3. По среднеарифметическим значениям U_c и $U_{ш}$ рассчитать величины вольт-ваттной и обнаружительной способности элементов (D^*). При расчете принять значение эквивалентной шумовой полосы усилителя 125 Гц, величину облученности в плоскости чувствительного элемента 10^{-4} Вт · см⁻².

4. Построить графические зависимости омического сопротивления и вольт-ваттной чувствительности от концентрации сульфида кадмия в твердом растворе:

$$R_T = f([CdS]); S_u = f([CdS]).$$

Требования к оформлению отчета

Отчет по лабораторной работе должен состоять из следующих разделов:

- введения с формулировкой цели работы;
- теоретической части;
- экспериментальной части;
- выводов.

Во введении формулируется цель работы и описываются методы ее достижения. В теоретической части описываются законы оптического излучения, типы приемников ИК-излучения и их основные параметры. Излагается правило аддитивного изменения свойств твердого раствора. Отмечается значение для сенсорной техники фоточувствительных материалов на основе пересыщенных твердых растворов $CdPb_{1-x}S$.

В экспериментальной части приводятся порядок выполнения работы, технология изготовления чувствительных элементов, характеристика измерительного стенда К.54.410 и принципиальная электрическая схема измерения параметров фоторезисторов. Указываются основные условия измерения: температура, напряжение смещения, частота модуляции излучения, полоса пропускания усилителя, величина облученности.

Выводы по работе должны содержать описание полученных результатов измерения параметров чувствительных элементов. Необходимо отметить характер полученных зависимостей параметров от содержания в твердом растворе сульфида кадмия. Указать, каким его значениям соответствуют максимальные значения вольтовой чувствительности и обнаружительной способности.

Контрольные вопросы

1. Что понимают в технике под «абсолютно черным телом»?
2. В каком спектральном диапазоне фоточувствительны пленки твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$?
3. Что такое правило аддитивности и как его используют при прогнозировании свойств твердых растворов?
4. Как рассчитать длинноволновую границу фоточувствительности полупроводникового материала при известном значении ширины запрещенной зоны?
5. Какие, по вашему мнению, факторы процесса гидрохимического синтеза могут определять состав твердого раствора замещения?
6. По какой формуле рассчитывается обнаружительная способность фотоприемника и как она зависит от площади чувствительного элемента?
7. Каким методом определяется состав твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$?

Фотоэлектрические параметры чувствительных элементов (5×5 мм) на основе PbS

Условия измерений

Температура окружающей среды –

Источник излучения –

Облученность в плоскости элемента –

Напряжение смещения –

Частота модуляции излучения –

Эквивалентная шумовая полоса усилителя –

Собственные шумы установки –

Но- мер опы- та	Содержание в твердом растворе CdS, моль · %	Номер чувстви- тельного элемента	R_T , МОм/м	U_c , мкВ	$U_{ш}$, мкВ	S_u , В · Вт ⁻¹	D_{λ}^* , см · Гц ^{0.5} · В ⁻¹
		1. 2. 3.					
		Среднее значение параметра					
		1. 2. 3.					
		Среднее значение параметра					

Фотоэлектрические параметры чувствительных элементов (5×5 мм) на основе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Условия измерений

Температура окружающей среды –

Источник излучения –

Облученность в плоскости элемента –

Напряжение смещения –

Частота модуляции излучения –

Эквивалентная шумовая полоса усилителя –

Собственные шумы установки –

Но- мер опы- та	Содержание в твердом растворе CdS , моль · %	Номер чувстви- тельного элемента	R_{Γ} , МОм/м	$U_{\text{с}}$, мкВ	$U_{\text{ш}}$, мкВ	S_u , $\text{В} \cdot \text{Вт}^{-1}$	D_{λ}^* , $\text{см} \cdot \text{Гц}^{0.5} \cdot \text{В}^{-1}$
		1. 2. 3.					
		Среднее значение параметра					
		1. 2. 3.					
		Среднее значение параметра					

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Анисимова И. Д. Полупроводниковые фотоприемники. Ультрафиолетовый, видимый и инфракрасный диапазон спектра / И. Д. Анисимова, И. М. Викулин, Ф. А. Зайтов. – М. : Радио и связь, 1984. – 216 с.

Батлер Дж. Н. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер. – М. : Химия, 1973. – 448 с.

Волф У. Справочник по ИК-технике : в 4 т. / У. Волф, Г. Цисне. – М. : Мир, 1995. – Т. 1. – 606 с.

Ефимов И. Е. Основы микроэлектроники : учеб. – 3-е изд., стер. / И. Е. Ефимов, И. Я. Козырь. – СПб. : Лань, 2008. – 384 с.

Ишанин Г. Г. Источники и приемники излучения : учеб. пособие / Г. Г. Ишанин, Э. Д. Панков, А. Л. Андреев, Г. В. Пильщиков. – СПб. : Политехника, 1991. – 240 с.

Козелкин В. В. Основы инфракрасной техники / В. В. Козелкин, И. Ф. Усольцев. – М. : Радио и связь, 1985. – 264 с.

Криксунов Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники / Л. З. Криксунов. – М. : Сов. радио, 1978. – 400 с.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 448 с.

Майсела Л. Технология тонких пленок : справ. : в 2 т. / Л. Майсела, Р. Глэнга. – М. : Сов. радио, 1977. – 662 с.

Макурин Ю. Н. Промежуточный комплекс в химических реакциях / Ю. Н. Макурин, Р. Н. Плетнев, Д. Г. Клещев, Н. А. Желонкин. – Свердловск : АН СССР УрО, 1990. – 78 с.

Марков В. Ф. Гидрохимическое осаждение пленок: моделирование, эксперимент / В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, П. Н. Иванов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 218 с.

Марков В. Ф. Материалы современной электроники / В. Ф. Марков, Х. Н. Мухамедзянов, Л. Н. Маскаева. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 268 с.

Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М. : Мир, 1976. – 369 с.

Остроушко А. А. Физико-химические основы получения твердофазных материалов для электронной техники и катализа / А. А. Остроушко. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2011. – 158 с.

Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. – М. : Высш. шк., 1987. – 239 с.

Суэмацу Я. Основы оптоэлектроники / Я. Суэмацу, С. Катаока, К. Кисано. – М. : Мир, 1988. – 288 с.

Фролов Ю. Н. Курс коллоидной химии / Ю. Н. Фролов. – М. : Химия, 2004. – 462 с.

Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. Физические свойства твердых тел / А. Ф. Хохлов. – М. : Высш. шк., 2001. – 486 с.

Чопра К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. – М. : Мир, 1986. – 440 с.

Шелимова Л. Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении / Л. Е. Шелимова, Н. Н. Томашик, В. И. Грыцив. – М. : Наука, 1991. – 368 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	5
<i>Лабораторная работа 1</i>	
Определение условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении	7
1. Общие сведения о гидрохимическом осаждении	7
2. Расчет граничных условий образования халькогенида, гидроксида и цианамид металла	8
3. Учет кристаллизационного фактора при образовании халькогенидов металлов	14
4. Влияние природы лиганда на граничные условия образования	17
5. Расчет образования халькогенидов металлов с учетом степени превращения соли металла	23
6. Условия образования из водных сред твердых растворов халькогенидов металлов	27
<i>Приложение 1</i>	34
<i>Приложение 2</i>	40
<i>Приложение 3</i>	41
Глава 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ	42
2.1. Основные понятия химической кинетики	42
2.2. Классификации химических реакций	46
2.3. Влияние температуры на скорость химических реакций. Энергия активации	52
2.4. Методы определения порядка реакции	53
2.5. Трактовка механизмов химических превращений	56

2.6. Экспериментальное получение кинетических зависимостей и их обработка	57
--	----

Лабораторная работа 2

Изучение кинетики осаждения твердой фазы CdS
в условиях самопроизвольного зарождения.

Определение энергии активации процесса	60
1. Экспериментальная часть	62
2. Определение концентрации ионов кадмия	62

Лабораторная работа 3

Изучение кинетики осаждения твердой фазы PbS
в условиях контролирования площади поверхности.

Определение энергии активации процесса	68
1. Кинетические особенности осаждения сульфида свинца	70
2. Экспериментальная часть	72
3. Определение концентрации ионов свинца	72

Глава 3. ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

НА ИХ ОСНОВЕ	79
--------------------	----

3.1. Формирование пленок халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении	79
3.2. Взаимодействие тиомочевины с солями металлов	81
3.3. Зарождение пленок халькогенидов металлов	85
3.4. Механизм роста пленок сульфидов металлов	88
3.5. Фрактальный характер коллоидно-химической составляющей раствора в процессе образования халькогенида металла	89
3.6. Компьютерное моделирование формирования пленок халькогенидов металлов	103
3.7. Принципиальная схема гидрохимического осаждения пленок халькогенидов металлов на примере MeS	107
3.8. Регламент процесса химического осаждения	109
3.9. Подготовка подложки к осаждению пленки	110
3.10. Обработка осажденной пленки	111

Лабораторная работа 4

Гидрохимическое осаждение тонких пленок CdS	112
1. Применение и свойства пленок CdS	112
2. Характеристика полупроводникового соединения CdS	113

3. Структура и состав химически осажденных пленок CdS	115
4. Методика гидрохимического синтеза пленок CdS	119
<i>Лабораторная работа 5</i>	
Гидрохимическое осаждение тонких пленок PbS	123
<i>Лабораторная работа 6</i>	
Гидрохимическое осаждение тонких пленок CuS и Cu ₂ S	128
1. Характеристика полупроводниковых соединений Cu _{2-x} S	129
2. Методы получения тонких пленок сульфида меди	136
3. Получение сульфида меди методом гидрохимического осаждения	137
4. Методика гидрохимического синтеза пленок CuS	144
<i>Лабораторная работа 7</i>	
Химическое осаждение тонких пленок PbSe	151
1. Материалы для детекторов среднего ИК-диапазона	151
2. Структура, состав, полупроводниковые свойства PbSe	152
3. Фотоэлектрические свойства, области применения PbSe	155
4. Методы получения тонких пленок селенида свинца	156
5. Гидрохимическое осаждение пленок селенидов металлов	158
6. Методы и условия сенсibilизации пленок селенидов металлов к ИК-излучению	162
7. Методика химического синтеза пленок PbSe	163
<i>Лабораторная работа 8</i>	
Химическое осаждение тонких пленок CdSe	168
1. Физико-химические и кристаллографические свойства CdSe	168
2. Методы получения тонких пленок CdSe	169
3. Методика химического синтеза пленок CdSe	176
<i>Лабораторная работа 9</i>	
Химическое осаждение тонких пленок твердых растворов замещения на основе CdS–PbS	181
1. Основные факторы изоморфной смесимости при образовании твердых растворов	182
2. Прогнозирование образования твердых растворов замещения на основе сульфида свинца	185
3. Механизм образования пленок пересыщенных твердых растворов халькогенидов металлов	188

4. Методика гидрохимического синтеза пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	190
<i>Лабораторная работа 10</i>	
Влияние материала подложки на гидрохимический синтез тонких пленок халькогенидов металлов	195
1. Роль подложки при осаждении пленок. Подложечные материалы, их свойства, требования к выбору материала подложки	196
2. Материалы подложек	197
3. Виды загрязнений поверхности подложек	200
4. Методы подготовки поверхности подложек	201
5. Экспериментальная часть	209
<i>Лабораторная работа 11</i>	
Определение толщины тонких пленок халькогенидов металлов с использованием интерференционного микроскопа	214
1. Методы определения толщин тонких пленок	215
2. Экспериментальная часть	221
Глава 4. ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
224	
<i>Лабораторная работа 12</i>	
Термосенсибилизация пленок PbSe	225
1. Роль термообработки в сенсibilизации пленок к оптическому излучению	225
2. Режимы термообработки пленок селенида свинца	227
3. Экспериментальная часть	232
<i>Лабораторная работа 13</i>	
Определение оптической ширины запрещенной зоны в полупроводниковых пленках халькогенидов металлов	234
1. Элементы зонной теории полупроводников	234
2. Методы определения ширины запрещенной зоны полупроводника.....	238
3. Взаимодействие света с материалом полупроводника	239
4. Описание установки и методика эксперимента	242

Лабораторная работа 14

Фотоэлектрические свойства тонких пленок сульфидов металлов

и твердых растворов на их основе	247
1. Инфракрасное излучение, его источники и законы распространения	248
2. Приемники инфракрасного излучения	253
3. Параметры и характеристики приемников излучения	256
4. Технология изготовления фоточувствительных элементов	262
5. Принципиальная блок-схема по измерению фотоэлектрических параметров К.54.410	263
6. Экспериментальная часть	266
<i>Приложение 4</i>	274
<i>Приложение 5</i>	275
Список рекомендуемой литературы	276

Учебное издание

Маскаева Лариса Николаевна
Марков Вячеслав Филиппович
Туленин Станислав Сергеевич
Форостяная Наталья Александровна

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ
ТОНКИХ ПЛЕНОК
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Практикум

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Т. А. Федорова*
Корректор *Т. А. Федорова*
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

План изданий 2017 г. Подписано в печать 13.09.17.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 14,1. Усл. печ. л. 16,51. Тираж 50 экз. Заказ 128.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4.

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620000, Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4.

Тел.: + (343) 350-56-64, 358-93-22

Факс +7 (343) 358-93-06

E-mail: press-urfu@mail.ru

<http://print.urfu.ru>

