

*На правах рукописи*



Юрк Виктория Михайловна

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

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор  
**Маскаева Лариса Николаевна**

Официальные оппоненты **Кузнецов Михаил Владимирович,**  
доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, директор института, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

**Грачева Екатерина Алексеевна,**  
кандидат химических наук, ООО «ЭНВИРО-ХЕМИ ГмбХ», г. Екатеринбург, инженер-химик научно-исследовательского центра

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года в \_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, актовый зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим выслать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.  
E-mail: [N.P.Kulik@ihite.uran.ru](mailto:N.P.Kulik@ihite.uran.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН:  
[http://www.ihite.uran.ru/?page\\_id=12388](http://www.ihite.uran.ru/?page_id=12388)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Селенид свинца PbSe рассматривается в настоящее время как один из наиболее востребованных функциональных материалов для различных областей техники. На его основе разрабатываются термоэлементы, фотодетекторы, наноструктурированные катализаторы, квантовые точки и преобразователи солнечной энергии. Особую важность этот материал имеет для оптоэлектроники, выступая в качестве чувствительного элемента для инфракрасного диапазона 1-5 мкм, обеспечивая создание высокочувствительных фотоприемных устройств в оборонной технике, приборов контроля высокотемпературных технологических процессов в металлургии, металлообработке, машиностроении, в тепловидении и пирометрии. Связано это, в первую очередь, с тем, что это полупроводниковое соединение обладает комплексом уникальных электрофизических и фотоэлектрических свойств. Однако, несмотря на проводимые исследования и широкое коммерческое использование селенида свинца, многие аспекты формирования структуры, физико-химических и функциональных свойств тонкопленочного PbSe остаются неясными. В частности, немногочисленны и противоречивы данные о природе фоточувствительных свойств PbSe, полученных как физическими, так и химическими способами. К настоящему времени российскими и зарубежными исследователями накоплен обширный экспериментальный материал, посвященный использованию для получения пленок PbSe способа гидрохимического осаждения. Способ аппаратурно и технологически прост и доказал свою эффективность для получения пленок широкого круга веществ. Из предлагаемых и исследуемых в настоящее время халькогенизаторов – веществ, участвующих в реакции образования PbSe, наиболее высокими фотоэлектрическими характеристиками обладают слои, полученные с использованием селеномочевины (селеноамида угольной кислоты  $N_2H_4CSe$ ). Однако серьезным ее недостатком является слабая устойчивость к окислению кислородом воздуха с образованием металлического селена. В результате достаточно дорогой халькогенизатор используется неэффективно. К тому же образующиеся в объеме реактора коллоидные частицы селена влияют на процесс зарождения новой фазы и могут неконтролируемо входить в состав синтезируемых пленок, приводя к ухудшению воспроизводимости их оптических и электрофизических свойств. Перспективным путем решения этой проблемы является установление физико-химических закономерностей синтеза высокочувствительных пленок PbSe с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов – веществ, способных за счет своих восстановительных свойств ингибировать процесс окисления селеномочевины кислородом воздуха.

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

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

### **Степень разработанности темы исследования**

Теме получения полупроводниковых тонкопленочных материалов на основе селенида свинца посвящены достаточно многочисленные работы как отечественных, так и зарубежных ученых, в которых предлагаются различные методы их получения. Последние десятилетия ознаменованы переходом синтеза селенида свинца в область нанодиапазона, что обуславливает новые перспективы его применения. Это касается, в первую очередь, создания устройств альтернативной энергетики. Актуальным остается вопрос развития методов синтеза пленок PbSe с целью достижения высоких функциональных характеристик и их воспроизводимости. Гидрохимическое осаждение является наиболее перспективным методом получения фотопроводящих тонких пленок PbSe. В литературе приводится достаточно много материала о влиянии компонентов реакционной системы на ход процесса осаждения, однако при этом не уделяется должного внимания халькогенизатору, в частности, селеномочевине, которая считается одним из основных компонентов системы, ответственным за достижение высоких функциональных свойств пленок селенида свинца. В развитие метода гидрохимического синтеза материалов в тонкопленочном состоянии основополагающий вклад был внесен работами уральской коллоидно-химической школы, выполненными в УрФУ, в которых были заложены физико-химические и технологические основы осаждения пленок селенидов металлов.

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

**Целью настоящей работы** является установление физико-химических закономерностей и технологических условий гидрохимического синтеза высокочувствительных пленок селенида свинца с использованием в составе реакционной

смеси антиоксидантов различной природы, установление их влияния на состав, кристалло-структурные, полупроводниковые и фотоэлектрические свойства.

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

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

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

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

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

### **Научная новизна**

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

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

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

4. Определена оптимальная температура термосенсибилизации осажденных пленок селенида свинца к ИК-излучению, составившая 653 К. Установлено содержание в термообработанных пленках кислородсодержащих фаз: селенита  $PbSeO_3$ , селената  $PbSeO_4$  и оксидов свинца ( $Pb_3O_4$  и  $PbO_x$ ).

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

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

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

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

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

Для достижения поставленных задач использован комплекс современных методов исследования. Синтез пленочных образцов селенида свинца выполнен по технологии гидрохимического осаждения, разработанной на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ. Кинетические исследования гидрохимического осаждения твердой фазы  $PbSe$  изучали обратным трилометрическим титрованием методом избыточных концентраций. Распределение частиц селенида свинца по размерам на начальной стадии процесса

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

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

1. Результаты исследования устойчивости водных растворов селеномочевины к окислению в присутствии различных ингибиторов процесса и средообразующих агентов (кислот и оснований).
2. Результаты определения влияния различных антиоксидантов на скорость реакции гидрохимического осаждения селенида свинца и особенности зарождения твердой фазы PbSe.
3. Элементный, фазовый и гранулометрический состав, морфология и кристаллическая структура пленок свежесоздаваемых PbSe и PbSe(I) в присутствии различных ингибиторов окисления водных растворов селеномочевины.
4. Взаимосвязь между условиями отжига пленок PbSe(I) и полупроводниковыми и функциональными свойствами. Выбор перспективного антиоксиданта для гидрохимического синтеза пленок PbSe(I).

#### **Личный вклад автора**

Анализ литературных данных, синтез пленок селенида свинца, подготовка и проведение экспериментов по изучению фотоэлектрических и низкотемпературных исследований, обработка и интерпретация данных по рентгеноструктурному анализу, оптическим исследованиям выполнены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем работы и соавторами работ. Часть исследований выполнены на

оборудовании УрО РАН: рентгенофазовый анализ Ворониным В.И. (к.ф-м.н., ст.н.с. Института физики металлов УрО РАН); оптическая спектрофотометрия – Липиной О.А. (к.х.н., н.с. Института химии твердого тела УрО РАН) и Матюшкиным Л.Б. (ассистент кафедры микро- и наноэлектроники Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ»). Растровая электронная микроскопия проводилась в центре коллективного пользования УрФУ.

### **Степень достоверности результатов исследований**

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

### **Апробация результатов**

Материалы диссертации в форме докладов и сообщений обсуждались на II научно-практической конференции «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014), III Международной научно-практической конференции «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2015), IX Международной конференции «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015), XXVI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2016), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», IX семинаре «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016), третьей Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2017), II Международной научно-практической конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2018) (Екатеринбург, 2018).

### **Публикации**

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



## **Структура и объем диссертации**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационного исследования гидрохимически осажденных пленок селенида свинца, являющихся перспективным материалом для опто- и наноэлектроники, сформулированы цель работы и основные положения, выносимые на защиту, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований; дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

**В первой главе**, являющейся литературным обзором, дано общее представление о функциональных свойствах, применении и методах синтеза пленок PbSe. Сделан акцент на гидрохимическом осаждении как наиболее перспективном методе получения селенида свинца. Проанализированы публикации, содержащие информацию о строении, структуре и химических свойствах селеномочевины. Показана склонность водных растворов селеномочевины к окислению и необходимость ингибирования этого процесса путем введения различных антиоксидантов. На основе анализа литературы сформулированы основные задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены основные реактивы и материалы, условия гидрохимического осаждения пленок PbSe, описаны применяемые экспериментальные методики, а также методы, используемые для аттестации синтезированных образцов.

Устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха, а также в присутствии различных по природе антиоксидантов оценивали по изменению оптической плотности раствора в кварцевых кюветах при длине волны 600 нм на спектрофотометре UNIKO-2804.

Синтез пленок PbSe осуществляли из реакционной смеси, содержащей ацетат свинца, ацетат аммония, этилендиамин, селеномочевину и антиоксидант ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$ , смесь  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), причем навеску селеномочевины растворяли в водном растворе антиоксиданта, затем вводили в реактор с остальными компонентами. Осаждение проводили на предварительно обезжиренные ситалловые подложки в жидкостном термостате U-4 при 308 К с точностью поддержания температуры  $\pm 0.1^\circ$ .

Кинетику превращения соли свинца в селенид изучали обратным трилонометрическим титрованием при постоянстве основных компонентов реакционной смеси и варьировании содержания антиоксидантов от 0.0001 до 0.005 моль/л.

Измерение размеров частиц, образующихся на начальной стадии осаждения, проводили методом динамического рассеяния света на приборе Photocor Compact. Для обработки результатов измерений использовали программу DynaLS 2.8.3.

Толщину нанесенных пленок оценивали на микроинтерферометре Линника МИИ-4М по смещению интерференционных полос.

Исследование морфологии, элементного состава и структуры поверхности образцов проводили с помощью растровой электронной микроскопии на приборе MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 15 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа EDS IncaEnergy 250. Погрешность определения содержания элементов в составе пленок составляла около 10%.

Кристаллическую структуру пленок изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4 в медном излучении  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  в интервале углов  $2\theta$  от 15 до 100 градусов с шагом  $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$  и экспозицией 7.2 сек в каждой точке. Определение фазового состава образцов и уточнение структурных параметров пленок проводили с использованием программного пакета Fullprof.

Исследование топографии образцов осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии, выполненной с использованием сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima в контактном режиме на воздухе при комнатной температуре.

Термический отжиг пленок проводили в воздушной атмосфере муфельной печи типа ПМ – 1.0 – 7 при 633-683 К с точностью поддержания температуры  $\pm 2$  К.

Для измерения вольтовой чувствительности, темнового сопротивления и шумов пленок селенида свинца использовали измерительный стенд К.54.410. На экспериментальные образцы электрохимическим способом наносили никелевые омические контакты. Размер чувствительного элемента составлял  $5 \times 5$  мм. Погрешность измерения темнового сопротивления составляет  $\pm 5\%$ , вольтовой чувствительности –  $\pm 7\%$ , напряжения шумов –  $\pm 7\%$ .

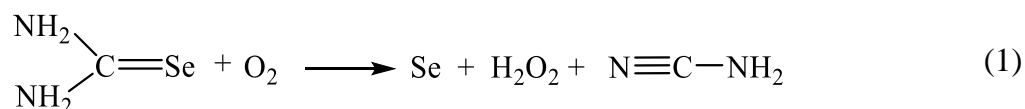
Низкотемпературные исследования фотоэлектрических свойств проводили в вакууме с остаточным давлением 0.1 Па в интервале температур 213-333 К с охлаждением чувствительного элемента  $2 \times 2$  мм термоэлектрическим микроохладителем, работающим на эффекте Пельтье. Погрешность измерения низкотемпературных характеристик не превышает  $\pm 13\%$ .

Измерение спектров диффузного отражения пленок PbSe проводили на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (Япония), оснащенный приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой, в диапазоне длин волн 300-2700 нм с шагом 2 нм, а спектров

пропускания – на спектрофотометре СФ-256 БИК в интервале длин волн 300-2500 нм с шагом 1 нм. Погрешность определения оптической ширины запрещенной зоны данным способом составляет  $\pm 3\%$ .

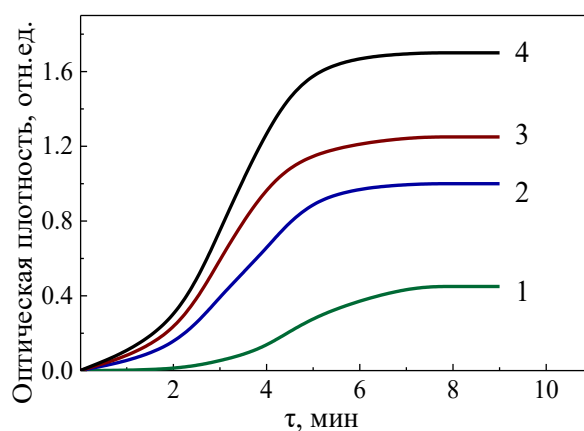
**В третьей главе** обсуждаются особенности устойчивости водных растворов селеномочевины в присутствии различных антиоксидантов как в щелочной, так и кислой средах.

Процесс окисления селеномочевины кислородом воздуха, протекающий с участием двух электронов, можно записать реакцией



Образование устойчивого продукта в виде коллоидного селена резко снижает количество халькогенизатора, участвующего в процессе селенизации соли металла. Поэтому для технологического процесса получения пленок PbSe важно оценить временной промежуток устойчивости селеномочевины. Поэтому методом спектрофотометрии проведены кинетические исследования окисления водных растворов селеномочевины (рис. 1). Длительность индукционного периода 0.001-0.1 моль/л селеномочевины не превышает 2-х минут.

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



Как известно, реакционные смеси для гидрохимического синтеза пленок отличаются по pH в зависимости от природы селенида металла, поэтому были проведены исследования влияния средообразующих агентов на окисление селеномочевины. В кислой среде при добавлении органической (CH<sub>3</sub>COOH) и минеральных кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) обнаружено их неоднозначное влияние на процесс окисления водного раствора селеномочевины. Так, ионы Cl<sup>-</sup> в кислой среде интенсифицируют процесс разложения селеномочевины как и добавка щелочи. Присутствие же ацетат-ионов CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> несколько замедляет этот процесс, увеличивая индукционный период до 30 мин. Выделение элементарного селена происходит более медленно, о чем свидетельствовало незначительное

изменение оптической плотности раствора селеномочевины (не более чем на 20 %). Кислая среда, создаваемая азотной либо серной кислотой, повышает устойчивость водных растворов селеномочевины примерно до 2 часов.

Водные растворы  $CSe(NH_2)_2$  в области pH от 7.2 до 8.0, создаваемой основаниями NaOH,  $NH_4OH$  и этилендиамином  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ , стабильны в течение ~100 минут. При  $pH > 8.0$  через 13 мин в водном растворе селеномочевины независимо от природы щелочи образуется устойчивый золь коллоидного селена, имеющий красно-оранжевый оттенок. Таким образом, окисление водного раствора селеномочевины в щелочной среде выражено сильнее.

Поскольку гидрохимическое осаждение селенидов металлов селеномочевинной в основном проводят в щелочной области ( $pH \sim 9-11$ ), существует необходимость использования восстановителей, способных ингибировать процесс окисления водного раствора селеномочевины. В работе исследовали антиоксидантную активность сульфита натрия  $Na_2SO_3$  ( $\varphi_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.93$  В), аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$  ( $\varphi_{C_6H_6O_6/C_6H_8O_6} = -0.4$  В), хлорида олова (II) ( $\varphi_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = -0.349$  В), гидросиламина солянокислого  $NH_2OH \cdot HCl$  ( $\varphi_{NH_3OH^+/N_2} = -1.87$  В), гидразин-гидрата  $N_2H_4 \cdot H_2O$  ( $\varphi_{N_2/N_2H_4} = 0.1$  В). Установлено, что два последних антиоксиданта не стабилизируют растворы селеномочевины. Об устойчивости водных растворов селеномочевины в присутствии остальных восстановителей свидетельствует рис.2.

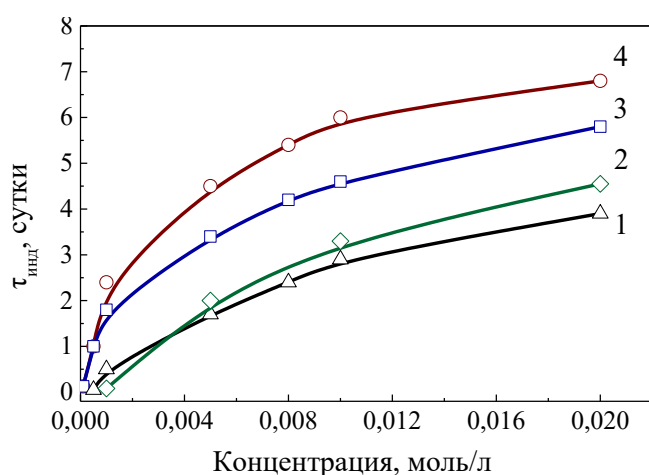


Рис. 2. Зависимость индукционного периода окисления водного раствора селеномочевины кислородом воздуха от концентрации антиоксиданта  $Na_2SO_3$  (1);  $SnCl_2$  (2);  $C_6H_8O_6$  (3); смеси  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$  (4).

Сульфит натрия обеспечивает устойчивость халькогенизатора в течение 90 минут, начиная с концентрации 0.0005 моль/л (кривая 1). Индукционный период окисления селеномочевины в присутствии 0.001 моль/л хлорида олова (II) составляет 110 минут (кривая 2), а в среде 0.0001 моль/л аскорбиновой кислоты — до 180 минут (кривая 3). Положение кривой 4 свидетельствует о проявлении синергетического эффекта при

одновременном нахождении в водном растворе селеномочевины сульфита натрия и аскорбиновой кислоты по сравнению с присутствием только одного из них:  $C_6H_8O_6$  (кривая 3) или  $Na_2SO_3$  (кривая 1).

Длительность гидрохимического осаждения пленок селенидов металлов, как правило, не превышает 120 минут, поэтому для обеспечения устойчивости селеномочевины в реакционной смеси можно рекомендовать любой из антиоксидантов ( $Na_2SO_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $C_6H_8O_6$ , смесь  $Na_2SO_3 + C_6H_8O_6$ ).

**В четвертой главе** приведены результаты исследований физико-химических закономерностей и условий синтеза пленок PbSe с использованием в составе реакционной смеси антиоксидантов различной природы.

Технологически важным этапом при гидрохимическом синтезе фоточувствительных пленок на основе PbSe является установление влияния функциональных добавок в реакционную смесь на процессы зарождения, формирования и структурные особенности осаждаемых слоев. Поэтому в работе были проведены кинетические исследования с определением константы скорости химической реакции и энергии активации процесса в зависимости от природы и концентрации антиоксиданта, а также роста частиц твердой фазы селенида свинца в объеме раствора на начальных этапах осаждения.

Как показали результаты этих исследований, изменение концентрации аскорбиновой кислоты в растворе практически не влияет на скорость процесса. Зародышеобразование твердой фазы PbSe осуществляется преимущественно за счет броуновского движения комплексных частиц ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_n^{2-n}$ , молекул селеномочевины и их концентрационных флуктуаций в реакционном объеме. При реализации подобного механизма на поверхности подложки формируется плотноупакованная поликристаллическая структура с полимодальным распределением кристаллитов по размерам от 70 до 310 нм.

Зародышеобразование твердой фазы селенида свинца в присутствии  $Na_2SO_3$  и его смеси с  $C_6H_8O_6$  на начальных этапах синтеза происходит преимущественно на поверхности коллоидных частиц  $Pb(OH)_2$ , являющихся центрами нуклеации фазы PbSe как на поверхности подложки, так и в объеме реакционной смеси. Дополнительное формирование частиц  $Pb(OH)_2$  обусловлено образованием в растворе  $OH^-$ -ионов в процессе гидролиза сульфита натрия. Отличительной особенностью добавления аскорбиновой кислоты к восстановительной среде сульфита натрия является снижение скорости процесса за счет проявления синергетического эффекта и замедление гидролитического разложения селеномочевины. Вследствие этого формируется пленка с более однородной микроструктурой, чем в случае использования индивидуального антиоксиданта  $Na_2SO_3$ .

При использовании  $\text{SnCl}_2$  в качестве антиоксиданта наблюдается инкубационный период реакции, длительность которого не превышает 30 секунд, связанного с гидролизом соединений олова в растворе. Гидрохсокомплексы, малорастворимые соединения олова, а также образующиеся наночастицы  $\text{Sn}(\text{CSe}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{OH})_n^{2-n}$  выступают центрами нуклеации, а за счет способности олова присоединять одновременно несколько  $\text{OH}^-$ -групп, образуется разветвленная структура, в разных частях которой происходит сорбция частиц селенида свинца из раствора. В результате формируется рыхлая пленка  $\text{PbSe}$ .

Результаты кинетических исследований позволили определить оптимальные концентрации антиоксидантов, которые составили 0.001 моль/л в случае использования  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или  $\text{SnCl}_2$ , 0.0001 моль/л  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , 0.001 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 0.0001 моль/л  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  для восстановительной смеси. Установленные значения энергии активации в зависимости от используемого антиоксиданта составили  $34.8 \pm 0.3$  кДж/моль ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $26.1 \pm 0.6$  кДж/моль ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $25.3 \pm 0.2$  кДж/моль ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $24.7 \pm 0.1$  кДж/моль ( $\text{SnCl}_2$ ).

Толщина пленок  $\text{PbSe}$ , полученных из реакционного раствора, содержащего в качестве антиоксиданта  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  или  $\text{SnCl}_2$ , составляла  $270 \pm 30 - 290 \pm 32$  нм. Использование  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  или смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  позволило получить более толстые пленки селенида свинца:  $690 \pm 76$  и  $640 \pm 70$  нм соответственно.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы состоят из единственной фазы  $\text{PbSe}$  кубической структуры  $B1$  ( $\text{NaCl}$ ) с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Однако детальное изучение структурных параметров исследуемых образцов выявило существенное влияние присутствующего в растворе антиоксиданта на микроструктуру. Основные структурные параметры пленок приведены в табл.1.

Табл.1. Структурные параметры пленок  $\text{PbSe}$ , синтезированных в присутствии различных антиоксидантов

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

Результаты элементного и рентгенофазового анализов исследуемых образцов показали их стехиометрический состав и отсутствие примесных фаз. Однако, параметр кристаллической решетки пленок в зависимости от используемого антиоксиданта отличается на  $\sim 0.02 \text{ \AA}$ , что может быть связано с дефектами кристаллической структуры, которые проявляются при реализации различных механизмов зародышеобразования и роста пленок в присутствии того или иного антиоксиданта. Наряду с этим, наблюдается корреляция между параметром решетки исследуемых пленок и возникающими в них микронапряжениями  $\epsilon$ : с уменьшением  $a$  растут микронапряжения, что обусловлено формированием более плотноупакованной структуры, при которой длина связей между соседними атомами сокращается.

**В пятой главе** приведены результаты исследований влияния технологических условий процесса сенсбилизации, включающего этапы легирования осаждаемых слоев йодом и термического отжига, на состав, морфологию и структуру пленок PbSe, полученных в присутствии различных антиоксидантов, а также установлена взаимосвязь структурных характеристик с фотоэлектрическими свойствами.

Легирование пленочных образцов йодом осуществляли в процессе синтеза путем введения в реакционную смесь  $\text{NH}_4\text{I}$ . Экспериментально установленная оптимальная концентрация этой функциональной добавки составила 0.01 моль/л. Приведенные на рис. 4 (а-г) микроизображения демонстрируют архитектуру пленок, синтезированных при добавлении йодида аммония. Образцам, содержащим наибольшее количество йода (синтезированным в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , смеси  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{SnCl}_2$ ), характерны близкие по форме агрегаты размером ( $\sim 20 \times 300 \text{ нм}$ ). Рентгенофазовым анализом пленок PbSe обнаружено присутствие примесной фазы  $\text{PbI}_2$ .

Значительно отличаются от рассмотренных выше образцов пленки PbSe(I), синтезированные в присутствии аскорбиновой кислоты. Кристаллиты имеют форму сложных многогранников, среди которых можно увидеть форму усеченной пирамидки. Очевидно, что степень влияния присутствующего в растворе  $\text{NH}_4\text{I}$  на структуру пленок значительно меньше, чем в случае с остальными антиоксидантами.

На рис. 4 (а-г) приведены рентгенограммы свежесажденных пленок PbSe(I), синтезированных с использованием различных антиоксидантов, а в табл. 2 результаты их обработки по методу Ритвелда в программе Fullprof. Обращает внимание изменение преимущественной ориентации кристаллитов пленок и снижение текстурированности образцов примерно в 1.2-2.5 раза по сравнению с коэффициентом текстуры пленок селенида свинца, полученных из реакционной смеси, не содержащей йодида аммония (см. табл. 1).

Также наблюдается увеличение периода кристаллической решетки пленок PbSe(I), что указывает на внедрение атомов йода в структуру фазы PbSe.

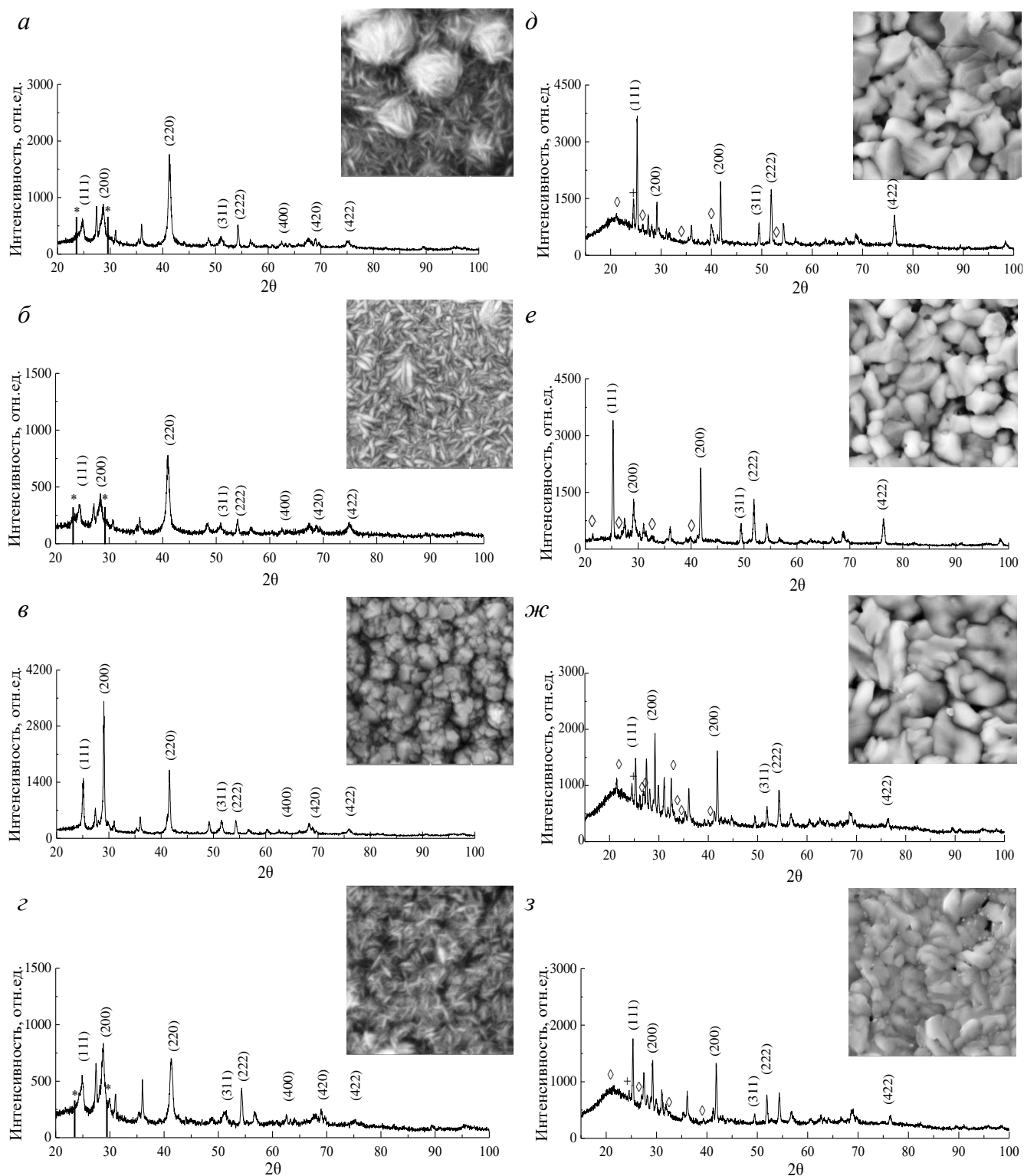


Рис. 4. Рентгенограммы и микроизображения свежесоздаденных (а, б, в, з) и термообработанных (д, е, ж, з) пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии антиоксидантов:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (а, д),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (б, е),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (в, ж) и  $\text{SnCl}_2$  (з, з).

На рентгенограммах отмечены рефлексы основной кубической фазы PbSe и примесных фаз: \* –  $\text{PbI}_2$ ,  $\diamond$  –  $\text{PbSeO}_3$ , + –  $\text{PbSeO}_4$ .



Важным технологическим этапом при создании фотопроводящих структур на основе селенида свинца является термическое окисление в кислородсодержащей атмосфере, в результате которого происходит легирование слоев кислородом – важной акцепторной примесью, способствующей оптимизации концентрации носителей зарядов и повышению фоточувствительности. Как показали результаты проведенных исследований, структура прекурсорных образцов PbSe оказывает значительное влияние на механизм происходящих во время отжига процессов окисления и перекристаллизации, что отражается на функциональных свойствах материала.

Табл. 2. Структурные характеристики пленок PbSe(I), синтезированных в присутствии различных антиоксидантов

Антиоксидант	Аскорбиновая кислота (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	SnCl <sub>2</sub>
$a$ , Å	6.1298±0.0004	6.2519±0.0008	6.2659±0.0007	6.2488±0.0013
Размер ОКР, нм	61.16±0.03	13.88±0.01	27.58±0.02	7.88±0.01
Микронапряжения $\varepsilon$ , %	0.21±0.01	1.08±0.04	0.51±0.02	1.25±0.05
$T_{[111]}$	-	-	-	0.711
$T_{[200]}$	0.609	0.338	0.356	-
$T_{[220]}$	-	0.347	0.332	-

Рентгенограммы пленок PbSe(I), подвергшихся процедуре термосенсибилизации при температуре 653 К приведены на рис. 4 (д-з). После термообработки структура и состав пленок PbSe(I) значительно изменяются, появляются новые кислородсодержащие фазы селенита свинца PbSeO<sub>3</sub>, селената свинца PbSeO<sub>4</sub> и оксидов свинца (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и PbO<sub>x</sub>). Стоит отметить, что после отжига пленок PbSe(I) соотношения интенсивностей дифракционных отражений присутствующих на рентгенограммах основной и примесных фаз отличаются друг от друга, что указывает на их различное количественное соотношение в составе пленок, полученных с использованием различных антиоксидантов.

После термообработки период кристаллической решетки фазы PbSe существенно снижается до значений 6.1065±0.0005 Å (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 6.1063±0.0004 Å (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 6.1049±0.0004 Å (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 6.1057±0.0005 Å (SnCl<sub>2</sub>). Это связано с протекающими во время отжига процессами перекристаллизации, а также диффузией йода к границе кристаллитов и окислением йодида свинца до оксидов. В результате, замещение более крупного атома I ( $r = 0.22$  нм) на меньший по размеру атом O ( $r = 0.14$  нм) способствует

уплотнению структуры и уменьшению длины связи между узлами кристаллической решетки, и, соответственно, величины параметра решетки  $a$ .

За счет происходящих процессов перекристаллизации размер частиц значительно увеличивается, что явно демонстрируют микрофотографии пленок, приведенные на рис. 4 (д-з). Формируются глобульные агрегаты размером 1 мкм и более, которые распределены по поверхности пленок неравномерно, ввиду чего наблюдаются высокие значения перепада высот поверхности  $\sim 300\text{-}350$  нм.

Результаты элементного энергодисперсионного анализа показали, что содержание кислорода после отжига пленок PbSe(I) достигает  $40\pm 4$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $42\pm 4$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $53\pm 5$  ат.% ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) и  $54\pm 5$  ат.% ( $\text{SnCl}_2$ ). При этом среднее содержание йода заметно уменьшается: от  $10\pm 1 - 11\pm 1$  ат.% до  $6\pm 1$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $6\pm 1$  ат.% ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $5\pm 1$  ат.% ( $\text{SnCl}_2$ ),  $5\pm 1$  ат.% ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ).

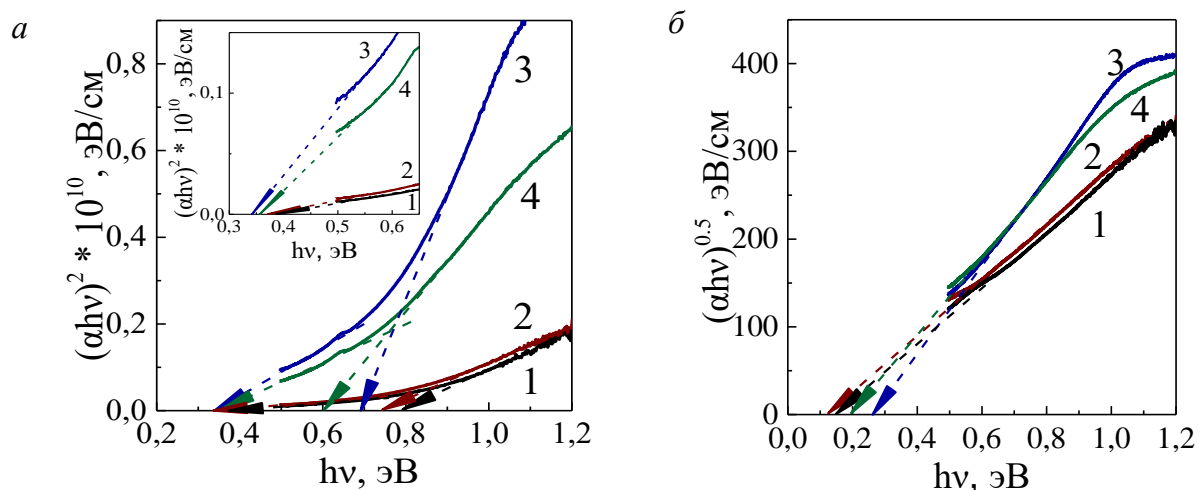


Рис. 5. Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок PbSe(I) при прямом (а) и непрямом (б) переходах. Пленки получены на стекле в присутствии ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4).

На вставке к рис. 5 а показано определение ширины запрещенной зоны при прямом переходе в области малых энергий

Графическое определение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  пленок PbSe(I) при прямом (а) и непрямом (б) переходах приведено на рис. 5. Пленки, полученные на стекле в присутствии ингибиторов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , при непрямом энергетическом переходе имеют следующие значения  $0.25\pm 0.01$  эВ,  $0.19\pm 0.01$  эВ,  $0.15\pm 0.01$  эВ,  $0.13\pm 0.01$  эВ. При прямом переходе получено по две величины ширины запрещенной зоны:  $0.79\pm 0.02$  эВ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $0.74\pm 0.02$  эВ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $0.69\pm 0.02$  эВ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),  $0.60\pm 0.02$  эВ ( $\text{SnCl}_2$ ) и  $0.39\pm 0.01$  эВ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ),  $0.37\pm 0.01$  эВ ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ),

$0.36 \pm 0.01$  эВ ( $\text{SnCl}_2$ ),  $0.34 \pm 0.01$  эВ ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), что соответствует прямым оптическим переходам в различных фазах варизонной структуры.

В результате упорядочения структуры полупроводниковых слоев после отжига наблюдается снижение темнового сопротивления  $R_T$  пленок  $\text{PbSe(I)}$  с 700 до 320 кОм ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), с 1000 до 700 кОм ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), с 1200 до 670 кОм ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) и с 1500 до 700 кОм ( $\text{SnCl}_2$ ) (рис. 6 а). Максимальное значение вольтовой чувствительности отожженных пленок  $\text{PbSe(I)}$  при комнатной температуре составило до 750 мкВ (рис. 6 б). При этом лучшие характеристики имеют пленки, осажденные с использованием ингибитора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , оптимальная температура отжига которых составила 653 К. Дальнейший рост температуры отжига до 683 К и более способствует снижению вольтовой чувствительности, связанному с переокислением пленок и уменьшением в них концентрации носителей зарядов. Следует отметить, что все образцы обладали низкой величиной собственных шумов, не превышающих 10 мкВ.

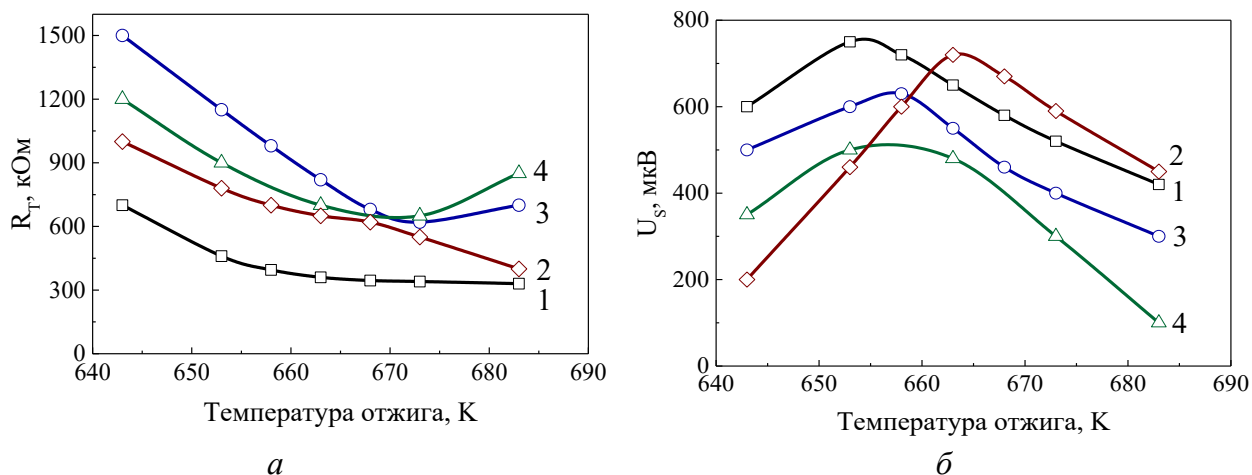


Рис. 6. Зависимость темнового сопротивления (а) и вольтовой чувствительности (б) пленок  $\text{PbSe(I)}$  от температуры отжига. Размеры чувствительных элементов  $5 \times 5$  мм. Осаждение пленок проведено из этилендиамин-ацетатной смеси с использованием антиоксидантов  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4)

При охлаждении чувствительных элементов до 213 К отмечается значительный рост фотоотклика. Это, в первую очередь, касается пленок, осажденных с использованием  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , для которых вольт-ваттная чувствительность соответственно возрастает до  $\sim 1700$  и  $\sim 1900$  В/Вт, т.е. в  $\sim 15$  раз. Для образцов, характеризующихся использованием во время синтеза  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , наблюдается стабилизация вольт-ваттной чувствительности при низких температурах. Это связано с возникновением механических деформаций, возникающих как внутри слоя, так и на интерфейсе “пленка-подложка”, за счет различных коэффициентов термического расширения контактирующих материалов.

Следует отметить, что дополнительное введение аскорбиновой кислоты способствует повышению эластичности образцов, на что указывает менее экстремальный рост сопротивления при охлаждении, без снижения их чувствительности.

Все исследуемые в работе чувствительные элементы  $2 \times 2$  мм на основе отожженных пленок PbSe(I) обладают достаточно высокой обнаружительной способностью (рис. 7), свидетельствуя о перспективности их использования в различных ИК-детекторах, работающих в диапазоне длин волн от 1 до 5 мкм.

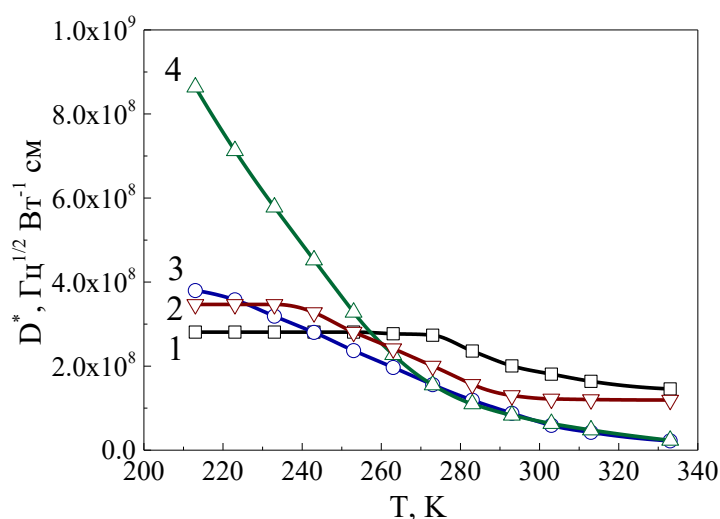


Рис. 7. Температурная зависимость обнаружительной способности фоточувствительных элементов на основе PbSe(I), полученных гидрохимическим осаждением с использованием  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (3) и  $\text{SnCl}_2$  (4). Температура отжига 653 К. Размеры чувствительных элементов  $2 \times 2$  мм

Пленки PbSe(I), синтезированные с использованием  $\text{SnCl}_2$ , при охлаждении показывают высокий рост обнаружительной способности, что позволяет рекомендовать их для создания высокоэффективных ИК-детекторов, работающих в средней ИК-области спектра, а также в термоэлектрических преобразователях энергии.

### Выводы

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

2. Установлена возможность использования в качестве ингибиторов процесса окисления селеномочевины веществ, создающих восстановительную среду: сульфита

натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , аскорбиновой кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , и ее смеси с сульфитом натрия, хлорида олова  $\text{SnCl}_2$ . Обнаружен синергетический эффект антиоксидантного действия на процесс окисления селеномочевины при совместном использовании сульфита натрия и аскорбиновой кислоты.

3. Проведена оценка особенностей образования и гидрохимического осаждения селенида свинца в присутствии ингибиторов окисления селеномочевины различной природы с определением энергии активации процесса образования твердой фазы  $\text{PbSe}$ , значения которой в реакционных системах, содержащих  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  и  $\text{SnCl}_2$ , соответственно составили  $25.3 \pm 0.2$ ,  $34.8 \pm 0.3$ ,  $26.1 \pm 0.6$ ,  $24.7 \pm 0.1$  кДж/моль. Показаны отличия в механизме зародышеобразования селенида свинца в присутствии различных антиоксидантов.

4. Показано влияние веществ с различным антиоксидантным действием на морфологию, гранулометрический и химический состав, кристаллическую структуру пленок селенида свинца, осажденных из этилендиамин-ацетатной реакционной смеси. В ряду добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{SnCl}_2$  наблюдается тенденция к уменьшению периода кристаллической решетки от  $6.1531 \pm 0.0001$  до  $6.1367 \pm 0.0002$  Å, а также возрастанию доли частиц нанодиапазона в составе слоя.

5. Показано влияние добавки йодида аммония, играющего роль сенсibilизатора к ИК-излучению, на состав и структуру свежесоздаваемых пленок. Оцененный по уширению дифракционных отражений средний размер частиц в пленках  $\text{PbSe(I)}$  уменьшается в 3 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), в 5 ( $\text{SnCl}_2$ ), в 10 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) и в 17 раз ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). Вхождение йода в состав пленок способствует увеличению в них микронапряжений, а также образованию в ряде случаев фазы  $\text{PbI}_2$ .

6. Определены условия термосенсibilизации пленок  $\text{PbSe}$  к ИК-излучению. Отжиг при 653 К приводит к образованию в слоях кислородсодержащих фаз селенита  $\text{PbSeO}_3$ , селената  $\text{PbSeO}_4$  и оксидов свинца ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbO}_x$ ). Содержание кислорода в пленках после отжига монотонно увеличивается при использовании антиоксидантов в ряду  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $40 \pm 4$  ат.%),  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $42 \pm 4$  ат.%),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  ( $53 \pm 5$  ат.%) и  $\text{SnCl}_2$  ( $54 \pm 5$  ат.%).

7. Для пленок селенида свинца, синтезированных по разработанной методике с использованием различных антиоксидантов, определены пороговые фотоэлектрические характеристики. Максимальные значения сигналов фотоотклика при комнатных условиях получены для слоев, осажденных с использованием добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и его смеси с аскорбиновой кислотой, а при низких температурах при введении  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ .

8. По результатам низкотемпературных исследований синтезированных пленок определена энергия термической запрещенной зоны, значения которой составили

0.265±0.007, 0.271±0.007, 0.308±0.008, 0.349±0.009 эВ для слоев, полученных с использованием антиоксидантных добавок SnCl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> соответственно. По спектрам пропускания определена оптическая ширина запрещенной зоны полученных пленок, которая в случае непрямых переходов составила 0.13±0.01 эВ (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 0.15±0.01 эВ (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 0.19±0.01 эВ (SnCl<sub>2</sub>) и 0.25±0.01 эВ (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), а при прямых переходах 0.79±0.02 эВ (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 0.74±0.02 эВ (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 0.69±0.02 эВ (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 0.60±0.02 эВ (SnCl<sub>2</sub>) и 0.39±0.01 эВ (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 0.37±0.01 эВ (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), 0.36±0.01 эВ (SnCl<sub>2</sub>), 0.34±0.01 эВ (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), что характерно для многофазовой варизонной структуры.

9. Разработаны физико-химические и технологические условия гидрохимического осаждения и последующей термосенсибилизации пленок PbSe(I) с использованием различных ингибиторов окисления селеномочевины. Изготовленные ИК-детекторы на основе PbSe(I) с размерами чувствительных элементов 2×2 мм отличаются высокими значениями обнаружительной способности (до 1.46·10<sup>8</sup> Вт<sup>-1</sup>·Гц<sup>1/2</sup>·см в случае использования Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>). Для пленок, осажденных с использованием SnCl<sub>2</sub>, в температурном диапазоне 213-333 К обнаружительная способность возрастает более, чем в 10 раз. Даны рекомендации по практическому использованию синтезированных термосенсибилизированных пленок PbSe(I), исходя из их пороговых характеристик.

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

Полученные в работе результаты использования антиоксидантов различной природы в качестве ингибиторов окисления селеномочевины могут быть использованы для разработки технологии гидрохимического осаждения других селенидов металлов и твердых растворов на их основе с целью получения высокофункциональных полупроводниковых соединений. Пленки селенида свинца, синтезированные с использованием Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и смеси Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, обладают максимальной чувствительностью при комнатной температуре, поэтому могут быть использованы при изготовлении на их основе ИК-детекторов, не требующих глубокого охлаждения, в частности, спектрометров, лазерных радаров и камер, находящихся применение в спектрометрии и астрономии. Для пленок PbSe(I), осажденных с использованием C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> и SnCl<sub>2</sub>, характерен рост фоточувствительности при глубоком охлаждении чувствительного элемента более чем в 10 раз, что делает их привлекательными материалами для ИК-детекторов, работающих в более дальнем диапазоне длин волн (> 4.5 мкм).

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. **Юрк, В.М.** Влияние йодсодержащей добавки на состав, морфологию и структуру тонких пленок селенида свинца / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, З.М. Ибрагимова, В.С. Устюгова, Е.И. Степановских // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 44. – № 10. – С. 44-49 (0.69 п.л. / 0.33 п.л.)

2. **Юрк, В.М.** Кинетика гидрохимического осаждения пленок PbSe в присутствии аскорбиновой кислоты / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, О.А. Мокроусова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 124-132 (1.04 п.л. / 0.72 п.л.) (*Scopus, Web of Science*)

3. **Юрк, В.М.** Влияние добавки аскорбиновой кислоты на механизм формирования наноструктурированных пленок PbSe гидрохимическим осаждением / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Л.Б. Матюшкин // Неорганические материалы. – 2018. – № – 3. – С. 231-239 (1.04 п.л. / 0.73 п.л.) (*Scopus, Web of Science*)

4. **Юрк, В.М.** Устойчивость водных растворов селеномочевины к окислению кислородом воздуха в зависимости от состава среды / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.Г. Бамбуров // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т. 92. – Вып. 3. – С. 128-137 (1.16 п.л. / 0.82 п.л.)

#### **Патент РФ**

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

#### **Другие публикации:**

6. **Юрк, В.М.** Термодинамический расчет и экспериментальная проверка условий образования селенида свинца / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, Д.А. Белоусов // Сборник статей материалов II научно-практической конференции «Химия в федеральных университетах» – Екатеринбург, 2014. – С.310-315 (0.69 п.л. / 0.33 п.л.)

7. **Yurk, V.M.** Kinetic-thermodynamic analysis of chemical bath deposition of PbSe / **V.M. Yurk**, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.S. Ustugova, Z.M. Ibragimova // Сборник статей материалов III Международной научно-практической конференции «Химия в федеральных университетах» – Екатеринбург, 2015. – С.151-153 (0.35 п.л. / 0.15 п.л.)

8. **Yurk, V.M.** Influence of iodine addition on structure and morphology of PbSe thin films prepared by the chemical bath deposition / **V.M. Yurk**, L.N. Maskaeva, V.F. Markov // Сборник

тезисов докладов IX Международной конференции «Менделеев-2015» – Санкт-Петербург, 2015. – С.146 (0.12 п.л. / 0.05 п.л.)

9. Ибрагимова, З.М. Условия ионообменного замещения в системе PbSe-SnSe / З.М. Ибрагимова, В.С. Устюгова, Н.А. Форостяная, З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, **В.М. Юрк** / Тезисы докладов XXVI Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» – Екатеринбург, 2016. – С.146 (0.23 п.л. / 0.07 п.л.)

10. **Yurk, V.M.** Thermal activation of iodine-containing PbSe thin films / **V.M. Yurk**, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.S. Ustugova // European reviews of chemical research.– 2016. – №3. – С.94-98 (0.58 п.л. / 0.15 п.л.)

11. **Юрк, В.М.** Гидрохимическое осаждение пленок PbSe в присутствии аскорбиновой кислоты / **В.М. Юрк**, З.М. Ибрагимова, В.С. Устюгова, З.И. Смирнова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Сборник трудов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», IX семинар «Термодинамика и материаловедение» – Екатеринбург, 2016. – С.349-350 (0.231 п.л. / 0.114 п.л.)

12. Ибрагимова, З.М. Расчет областей образования твердой фазы SnSe при гидрохимическом осаждении / З.М. Ибрагимова, З.И. Смирнова, В.С. Устюгова, С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, **В.М. Юрк** // Сборник трудов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016», IX семинар «Термодинамика и материаловедение» – Екатеринбург, 2016. – С.137-138 (0.231 п.л. / 0.130 п.л.)

13. **Юрк, В.М.** Фотодетекторы на основе тонких пленок селенида свинца / **В.М. Юрк**, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков // Сборник трудов третьей Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» – Улан-Удэ. – 2017. – С.179-180 (0.23 п.л. / 0.06 п.л.)

14. Maskaeva, L.N. Influence of various reducing agents on the stability of aqueous solutions of selenourea / L.N. Maskaeva, V.F. Markov, **V.M. Iurk**, M.S. Rogovoy // Book of abstracts 2<sup>nd</sup> Conference “Modern synthetic methodologies for creating drugs and functional materials” – Yekaterinburg. – 2018. – P. 92 (0.12 п.л. / 0.05 п.л.)