

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНКИ СЕЛЕНИДА СВИНЦА ПУТЕМ ВЫДЕРЖКИ В РАСТВОРЕ СОЛИ ОЛОВА (II)

© 2012 З. И. Смирнова¹, Л. Н. Маскаева¹, В. Ф. Марков¹, В. И. Воронин², М. В. Кузнецов³

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской 18, 620990 Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15.05.2012 г.

Аннотация. Методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при послойном травлении исследованы тонкие поликристаллические пленки PbSe после выдержки в растворе хлорида олова(II) при температуре 353 К. Выполнено концентрационное профилирование слоев пленки толщиной до ~21 нм, определены основные химические формы элементов на ее поверхности. Показано, что контакт «пленка PbSe — водный раствор SnCl₂» приводит к вхождению олова в поверхностные слои базового материала при одновременном понижении степени совершенства его кристаллической структуры.

Ключевые слова: селенид свинца, тонкие пленки, модификация поверхности, гидрохимическое осаждение, адсорбция из раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Селенид свинца находит широкое применение в оптоэлектронике, сенсорной и лазерной технике. Приборы на его основе способны к генерации и детектированию электромагнитного излучения в средней области инфракрасного спектра (3—5 мкм) [1]. Известно, что введение в PbSe олова, таллия, йода и других элементов оказывает сильное влияние на его электрофизические и оптические свойства [2, 3]. Кроме того, при допировании возможно формирование твердых растворов, в которых обеспечивается плавное регулирование свойств. Особенно перспективными являются твердые растворы замещения Pb_{1-x}Sn_xSe, формирование структуры которых приводит к инверсии зон проводимости и расширению спектрального диапазона чувствительности материала в длинноволновую область ИК-спектра [4].

Целью настоящей работы являлось исследование легирования пленок селенида свинца оловом (II) путем их выдержки в водном растворе SnCl₂. Предполагается, что при этом могут протекать разнообразные сорбционно-диффузионные процессы, в частности, топахимическая ионообменная реакция между катионами Pb²⁺ базового материала и ионами Sn²⁺ водного раствора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Суть методики легирования селенида свинца заключалась в следующем. Базовый материал PbSe в виде тонкой пленки толщиной 600—700 нм наносился на поверхность ситалловой подложки химическим осаждением из водных реакционных смесей [5], содержащих ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂, селенокарбамид CH₄N₂Se, этилендиамин C₂H₈N₂, сульфит натрия Na₂SO₃, ацетат аммония NH₄(CH₃COO) и йодид аммония NH₄I. Затем синтезированные слои PbSe выдерживали в течение трех часов при температуре 353 К в водном растворе хлорида олова SnCl₂, содержащем добавки цитрата натрия Na₃C₆H₅O₇ и гидроксида натрия NaOH.

В настоящей работе были изучены состав поверхностного слоя и распределение химических элементов по глубине, возникающее в результате гетерогенных реакций, протекающих на границе «пленка PbSe — водный раствор SnCl₂», а также влияние выдержки в растворе SnCl₂ на кристаллическую структуру селенида свинца.

Концентрационное профилирование и определение химических форм элементов пленки Pb(Sn)Se, полученной обработкой исходного PbSe в растворе хлорида олова(II), было выполнено методом РФЭС [6] на электронном спектрометре

ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника немонохроматического рентгеновского излучения $MgK\alpha$ (1253.6 эВ). В камере электронного спектрометра поддерживался сверхвысокий вакуум (10^{-8} Па). Послойный анализ проводили путем травления пленки Ag^+ -пучком. Для интерпретации типа химических связей элементов по сдвигу полос в РФЭ-спектрах в качестве калибровочной использовали линию $C1s$ (284.5 эВ).

Рентгеновский анализ пленок выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ1. Рентгенограммы снимали в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $CuK\alpha_{1,2}$ -дуплета из сплошного спектра в интервале углов 2θ от 20 до 75° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и экспозицией 5 с. Уточнение структурных параметров синтезированных пленок проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФЭС-анализа после выдержки пленок селенида свинца в растворе хлорида олова (II) в его поверхностных слоях было зарегистрировано присутствие следующих элементов: Pb, Sn, Se, O, I, S и Na.

Наличие олова на поверхности исследованных слоев PbSe свидетельствует о его вхождении в исходную пленку после контакта с раствором соли $SnCl_2$. Примесь натрия, по-видимому, обусловлена легким проникновением ионов Na^+ малого радиуса (0.098 нм) [8] в структуру PbSe из водного раствора хлорида олова (II), в состав которого входят натрийсодержащие реагенты. Присутствие примеси йода связано с введением йодида аммония в

исходную реакционную смесь при получении пленки селенида свинца.

Присутствие кислорода в исследуемых пленках объясняется, во-первых, спецификой их гидрохимического синтеза, механизм которого не исключает включение кислородсодержащих фаз в объем и поверхностные слои материала. Во-вторых, поверхность PbSe склонна к окислению при хранении на воздухе. В-третьих, кислород входит в состав загрязнений на поверхности пленки, например, за счет адсорбирующихся паров рабочей жидкости диффузионного насоса в ходе РФЭС-анализа.

Примесь углерода связывается нами с загрязнениями поверхности за счет адсорбции цитрат-ионов $C_6H_5O_7^{3-}$, паров рабочей жидкости диффузионного насоса, наличием продуктов распада селенокарбамида CH_4N_2Se (цианамида H_2CN_2 , гуанидина H_3CN_3) при синтезе пленок PbSe.

Результаты исследования распределения элементов по глубине исследуемой пленки приведены в таблице. Соединения углерода, наличие которых большей частью обусловлено поверхностными загрязнениями, не учитывались. При проведении количественного элементного анализа считали, что при травлении за 1 мин удалялось ~6 нм поверхностного слоя изучаемого селенида.

Из данных таблицы видно, что по мере удаления от межфазной поверхности возрастает относительная концентрация свинца и селена, а содержание олова, кислорода, натрия и йода, напротив, снижается. Концентрация олова на поверхности модифицированной пленки PbSe составила 5.4 ат. %, однако резко уменьшается в глубину. Через 210 с ионного травления на расстоянии 21 нм от поверхности содержание олова (II) составляет около 0.4 ат. %. Концентрация примесей натрия и йода при этом

Таблица 1. Состав поверхности слоев пленки Pb(Sn)Se до ионного травления, а также после травления в течение 30, 90 и 210 с по данным РФЭС. Скорость ионного распыления ~0.1 нм/с. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемого слоя 2—4 нм)

Анализируемый слой пленки	Концентрация анализируемых элементов, ат. %					
	Pb	Sn	Se	O	I	Na
поверхность до ионного травления	30.4	5.4	22.5	37.1	0.4	4.1
поверхность после стравливания слоя толщиной 3 нм	52.1	1.8	38.6	5.3	0.3	1.9
поверхность после стравливания слоя толщиной 9 нм	57.0	0.7	38.2	3.3	0.2	0.5
поверхность после стравливания слоя толщиной 21 нм	58.2	0.4	38.9	2.3	0.1	0.2

также быстро снижается почти до нуля. Таким образом, глубина внедрения ионов олова (II) в пленку PbSe в результате проведенного процесса легирования не превышает двух десятков нанометров.

Наблюдаемый рост содержания свинца и уменьшение количества кислорода по мере удаления от поверхности пленки можно в первом приближении связать с существованием на поверхности Pb(Sn)Se окисленных форм свинца или олова, которые удаляются ионной обработкой.

Йод как примесь, подобно кислороду, склонен к концентрированию на межфазной поверхности

пленки PbSe еще на стадии ее гидрохимического синтеза, что согласуется с общими представлениями о механизме роста кристаллов [9].

Химическое состояние элементов в поверхностном слое исследуемого материала Pb(Sn)Se определяли по положению линий на РФЭ-спектрах внутренних электронных уровней атомов Pb, Sn, Se, O, I, Na и С в сравнении со спектрами индивидуальных пленок PbSe и SnSe. Полученные данные для Pb4f-, Sn3d-, Se3d- и O1s-уровней соответствующих атомов представлены на рис. 1.

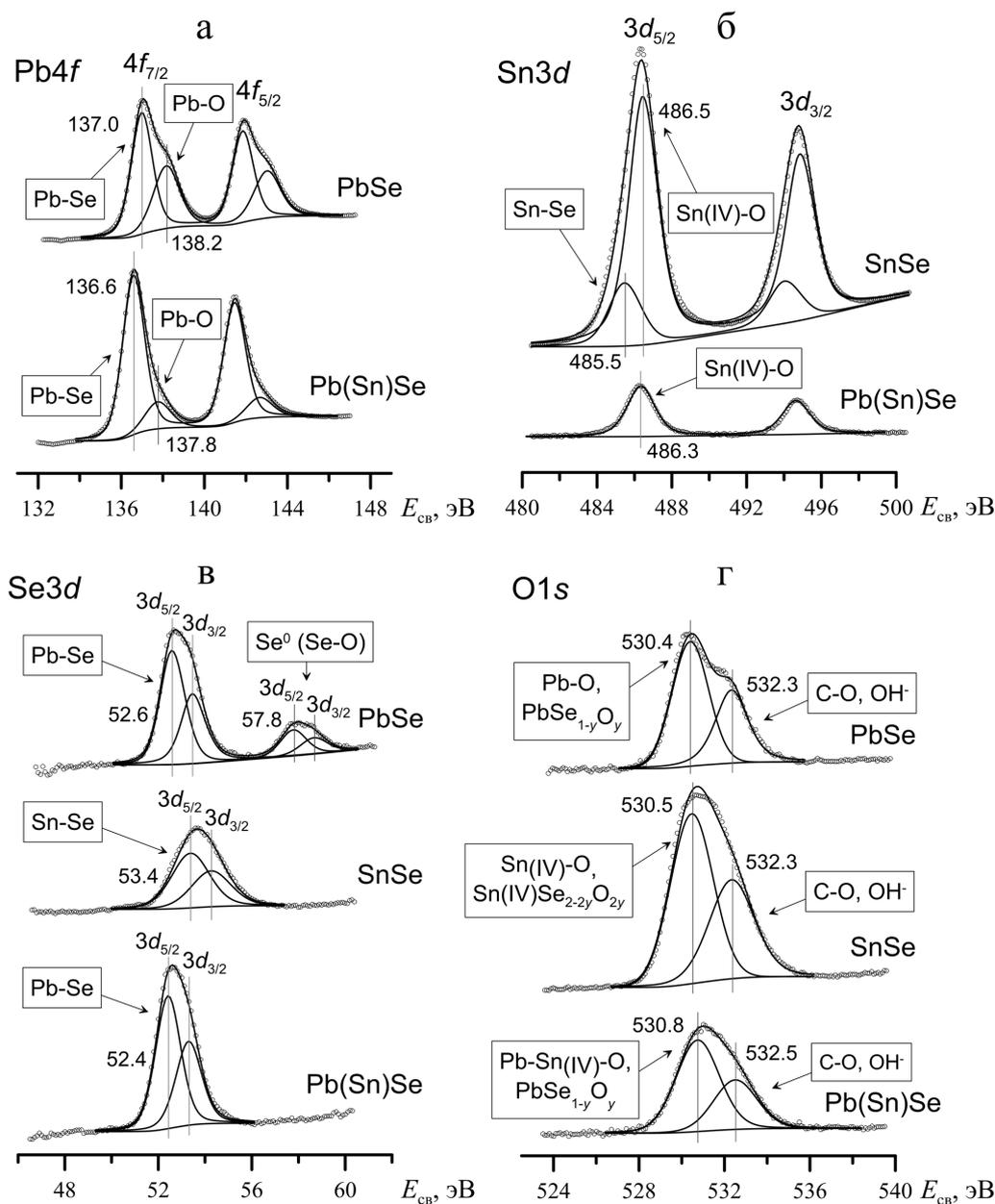


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов свинца, олова, кислорода, селена в пленках Pb(Sn)Se и индивидуальных пленках сравнения PbSe и SnSe до ионного травления: (а) Pb4f, (б) Sn3d, (в) Se3d, (г) O1s. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемого слоя 2—4 нм)

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Свинец в пленках PbSe и Pb(Sn)Se частично находится в составе оксидных (гидроксидных) фаз, образуя связи Pb–O [10, 11] (возможно, Pb–O–H [12]) с энергией $E_{\text{св(Pb4f)}} \sim 138.0$ эВ (рис. 1а). Интересно, что олово на поверхности пленки SnSe по положению Sn3d-уровня (рис. 1б) отвечает преимущественному его состоянию в оксиде SnO₂ [13], что также было зафиксировано и в пленке Pb(Sn)Se. При этом основными химическими формами нахождения селена в поверхностных слоях пленок PbSe, SnSe и Pb(Sn)Se толщиной ~2–4 нм являются селениды металлов (рис. 1в) [14, 15].

Рентгеноэлектронные O1s-спектры пленок PbSe, SnSe и Pb(Sn)Se (рис. 1г) содержат две составляющие. Компонента с энергией связи ~532.0 эВ обусловлена присутствием на поверхности пленок сорбированных молекул рабочей жидкости диффузионного насоса и, возможно, OH⁻-групп. Компонента с максимумом при ~530.5 эВ во всех трех пленках принадлежит оксидам свинца и олова, хотя можно предположить и существование твердых растворов замещения Me–Se–O. Для пленок PbSe и SnSe это, соответственно, оксид свинца со связью Pb–O и оксид олова SnO₂ (или твердые растворы PbSe_{1-y}O_y и SnSe_{2-2y}O_{2y}). Вместе с тем, положение O1s-линии кислорода в пленке Pb(Sn)Se практически совпадает с таковым для пленок PbSe и SnSe, т.е. также отвечает оксидам со связями Pb–O и Sn(IV)–O. Наличие последних в слоях Pb(Sn)Se подтверждается значениями энергий связи Pb4f-уровня свинца 137.8 эВ (рис. 1а) и Sn3d-уровня олова 486.3 эВ (рис. 1б), характерными для указанных соединений. Поэтому можно предположить, что на поверхности Pb(Sn)Se присутствуют либо индивидуальные оксидные фазы свинца и олова: оксид со связью Pb–O и SnO₂, либо фаза твердого раствора замещения Pb–Sn(IV)–O. Кроме того, возможно, одной из оксидных фаз, для которой $E_{\text{св(O1s)}} \sim 530.5$ эВ и $E_{\text{св(Pb4f)}} \sim 136.6$ эВ, является PbSe_{1-y}O_y.

Таким образом, трехчасовая выдержка пленок PbSe в водном растворе соли SnCl₂ при условиях, заданных в работе, привела к вхождению олова в их поверхностные слои.

Ионное травление пленок Pb(Sn)Se сдвигает Sn3d-уровни в сторону более низких энергий от (486.3 до 485.3 эВ). Олово переходит из состояния оксида с высокой степенью окисления в SnO. Это отчасти объясняется взаимодействием пучка Ag⁺-ионов с поверхностью, сопровождающимся селек-

тивным распылением элементов и изменением химического состояния атомов.

В РФЭ O1s-спектрах после травления дополнительно возникает третья компонента с $E_{\text{св(O1s)}} \sim 529.0$ эВ. Эта компонента соответствует оксиду свинца со связью Pb–O, в котором валентность свинца отличается от его валентного состояния на поверхности Pb(Sn)Se.

В РФЭ-спектрах Pb4f-уровней свинца модифицированной пленки PbSe при ионном травлении на глубину до ~21 нм состояние свинца, отвечающее оксидному соединению со связью Pb–O, остается без изменения (137.8 эВ). Энергия связи второй компоненты разложения Pb4f-линии свинца (136.6 эВ) также не изменяется, ранее она была приписана нами селениду PbSe (или твердому раствору PbSe_{1-y}O_y).

На основе интерпретации РФЭС-спектров, отражающих химические состояния атомов в поверхностных слоях пленки Pb(Sn)Se до и после ионного травления построена качественная модель распределения химических элементов в составе соединений по глубине исследуемой пленки Pb(Sn)Se (рис. 2). Как уже упоминалось, пленка Pb(Sn)Se была подвержена ионному травлению на общую глубину до ~21 нм. Отметим, что в предложенной модели химический состав соединений пленки после ионного травления отчасти может не соответствовать истинному составу изучаемого материала из-за селективного распыления более легких элементов Ag⁺-пучком.

Анализ рентгенограммам пленок PbSe и Pb(Sn)Se, показал, что после выдержки в растворе SnCl₂ происходит снижение интенсивности и уширение рефлексов дифракционных отражений, свидетельствующие о снижении степени совершенства кристаллической структуры исходного селенида свинца.

ВЫВОДЫ

1. Методом выдержки тонких пленок PbSe в водном растворе хлорида олова(II) в течение 3 часов получены модифицированные пленки Pb(Sn)Se, легированные оловом.

2. На основе анализа полученных слоев методом РФЭС при послойном травлении построена качественная модель распределения химических состояний элементов по слоям Pb(Sn)Se на глубину до ~21 нм.

3. Методом рентгеновской дифракции показано изменение кристаллической структуры PbSe при выдержке в растворе SnCl₂.

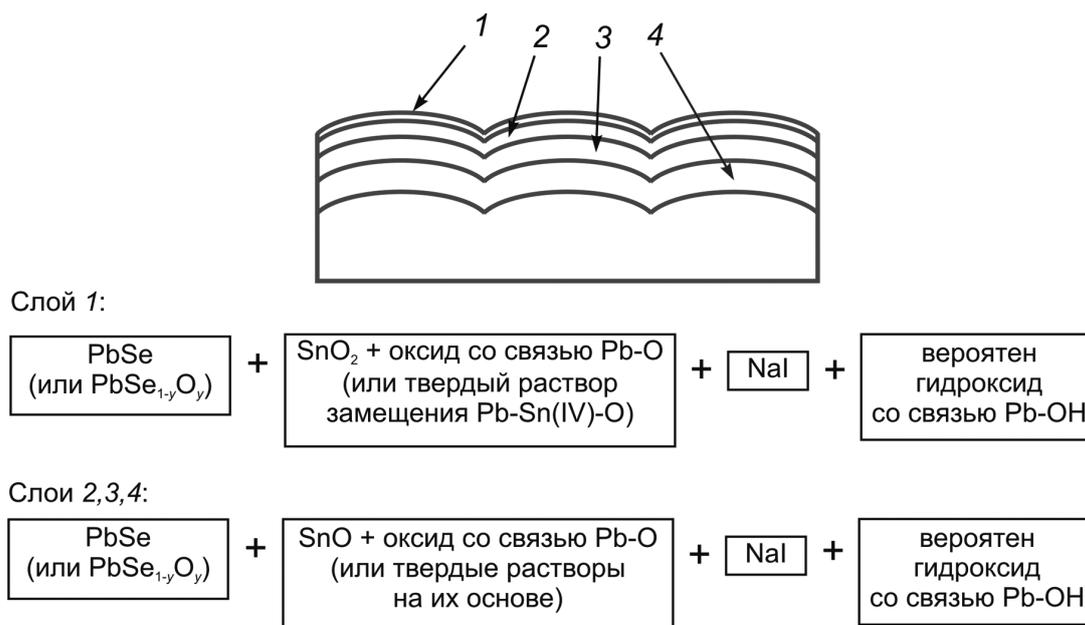


Рис. 2. Модельный состав поверхности пленки Pb(Sn)Se на основе данных РФЭС-анализа до и после ионного травления: 1 — поверхностный слой пленки до травления; 2, 3 и 4 — слои после стравливания пленки на глубину, соответственно, 3, 9 и 21 нм

4. Результаты проведенных исследований могут быть полезны при подборе условий целенаправленной модификации состава пленок PbSe и использованы для ионообменного синтеза твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ на основе селенида свинца путем выдержки пленок PbSe в водных растворах солей олова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баканов В. М., Смирнова З. И., Мухамедзянов Х. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 401—408.
2. Теруков Е. И., Марченко В. А., Зайцева А. В. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. № 12. С. 1434—1439.
3. Голубченко Н. В., Моцников В. А., Чеснокова Д. Б. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 464—478.
4. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
5. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.
6. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д.

Бриггса, М. П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 С. (Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. Seah, M.P. and Briggs, D., Wiley and Sons, 1983. Chichester, UK)

7. Rietveld H. M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65—71.
8. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
9. Современная кристаллография / Под ред. Б. К. Вайнштейна, А. А. Чернова, Л. А. Шувалова. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
10. Kim K. S., O'Leary T. J., Winograd N. // Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.). 1973. V. 45. № 13. P. 2214—2218.
11. Zingg D. S., Hercules D. M. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 18. P. 1992—1995.
12. Nowak P., Laajalehto K., Kartio I. // Colloids Surf. A. 2000. V. 161. P. 447—460.
13. Ansell R. O., Dickinson T., Povey A.F., et al. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1977. V. 11. № 3. P. 301—313.
14. Zhu J., Liao X., Wang J., et al. // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 1169—1176.
15. Han Q., Zhu Y., Wang X., et al. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 4643—4646.

Смирнова Зинаида Игоревна — аспирант, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: imsok@bk.ru

Smirnova Zinaida I. — post-graduate student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: imsok@bk.ru

Маскаева Лариса Николаевна — д.х.н., профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Марков Вячеслав Филиппович — д.х.н., профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Воронин Владимир Иванович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Кузнецов Михаил Владимирович — д.х.н., главный научный сотрудник, Институт химии твердого тела УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

Maskaeva Larisa N. — grand PhD (Chem.), professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Markov Vyacheslav F. — grand PhD (Chem.), professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Voronin Vladimir I. — PhD (Phys.-Math.), senior researcher, Institute of Metal Physics, Ural Branch, RAS; tel.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Kuznetsov Mikhail V. — grand PhD (Chem.), chief researcher, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, RAS; tel.: (343) 3759318, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru