

Исследование морфологии поликристаллических пленок сульфида свинца

Сычева Кристина Юрьевна

Студентка 2 курса

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Поликристаллические пленки сульфида свинца являются рабочим элементом твердотельных электрохимических сенсоров для определения сероводорода в различных средах. Такие сенсоры необходимы для контроля состава воздушной среды на промышленных предприятиях, а также для исследования геохимических процессов в разломах земной коры и вблизи вулканов. Сенсоры работают при естественных земных условиях без термо- и гидростатирования и обладают высокой чувствительностью к H_2S и селективностью к другим примесным газам.

В литературе есть сведения о влиянии толщины пленки PbS и температуры осаждения пленок на сенсорные свойства, однако механизм этого влияния не исследован. В связи с этим, в работе поставлена задача изучения морфологии и микроструктуры поликристаллических пленок сульфида свинца в зависимости от условий их синтеза – температуры и времени осаждения.

Пленки PbS получали осаждением из раствора в результате взаимодействия тиомочевинны с ацетатом свинца в сильнощелочной среде. В качестве подложек использовали порлированные и отожженные таблетки твердого электролита $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ ($NaSiCON$).

Фазовый состав некоторых пленок исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Линии на рентгенограммах соответствуют поликристаллическому сульфиду свинца и ромбоэдрической модификации $NaSiCON$ -а. Преимущественной текстуры пленок не обнаружено.

Микроструктуру пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп SUPRA 50 VP фирмы LEO (Германия), увеличение 10000x – 100000x). На начальной стадии процесса осаждения кристаллиты имеют четкую кубическую огранку, по мере дальнейшего увеличения времени выдержки образца в реакционной смеси происходит разрастание кристаллитов, наблюдается образование сростков из кубических кристаллитов. В условиях пересыщенного раствора размер кристаллитов достаточно быстро увеличивается, а их число уменьшается. После снятия пересыщения, т.е. после массового выпадения осадка PbS во всем объеме раствора, рост кристаллитов замедляется.

При варьировании температуры осаждения от -2 до $31^\circ C$ установлено, что вплоть до $16^\circ C$ скорость роста пленок сульфида свинца от температуры зависит не существенно. При дальнейшем повышении температуры реагирующей смеси скорость роста пленок резко возрастает. Энергия активации для высокотемпературного и низкотемпературного процессов осаждения составила 3 и 0.5 эВ, что может свидетельствовать об изменении механизма процесса при увеличении температуры осаждения.

Исследовано влияние способа отмывки пленок сульфида свинца на их микроструктуру. При отмывке пленок PbS в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне и при кипячении кристаллиты существенно разрушаются. Кроме того, методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр РНІ 550А, условия сверхвысокого вакуума ($2 \cdot 10^{-9}$ Па)¹) показано, что при таких способах отмывки происходит значительное окисление атомов свинца.

¹ Исследование проводили в Институте проблем химической физики, г. Черноголовка