ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 301-304

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 301-304

УДК 621.315.592

ISSN 1729–4428

М.О. Галущак[2], Ю.В. Кланічка[1], Г.Д. Матеїк[2], О.Л. Соколов[1], Я.С. Яворський[1]

Вплив кисню на процеси деградації фізико-хімічних властивостей плівок селеніду свинцю

[1]Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua
[2] Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Наведено результати досліджень хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей тонких полікристалічних плівок селеніду свинцю, відданих впливу атмосферного кисню. Запропоновано механізми взаємодії кисню із матеріалом плівок.

Ключові слова: тонкі плівки, селенід свинцю, кисень, структура, електричні властивості.

Стаття поступила до редакції 10.10.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Тонкі плівки халькогенідів свинцю мають значний спектр практичного використання в мікро- і оптоелектроніці: детектори і джерела випромінювання в інфрачервоній області оптичного спектру, термоелектричні матеріали[1-4].

Селенід свинцю кристалізується у структурі типу NaCl (a = 6,122 Å), характерної для іонних кристалів. Ширина забороненої зони при 300 К складає ~ 0,29 еВ. Область гомогенності сполуки двостороння і сягає максимальної протяжності (49,9-50,29) ат. %Se при 1073 К. Таке відхилення від стехіометричного складу визначає тип провідності матеріалу і, відповідно, значну концентрацію носіїв струму (10^{18}-10^{20})см$^{-3}$ [3].

Фізико-хімічні властивості кристалів і, особливо тонких плівок селеніду свинцю, а також параметри структур на їх основі суттєво залежать від характеру впливу атмосферного кисню. Не дивлячись на значну кількість публікацій [6,7], багато питань ще зараз залишаються дискусійними і потребують вивчення.

В цій роботі зроблено аналіз результатів дослідження впливу кисню на комплекс фізико-хімічних властивостей тонких полікристалічних плівок, витриманих на повітрі і відпалених у вакуумі.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки селеніду свинцю отримували випаровуванням у вакуумі порошку із наперед синтезованої сполуки. В якості підкладок використовувалися скляні пластинки, попередньо хімічно очищені. Температура витримувалася біля кімнатної. Товщина плівок сягала 500-1000 Å. Частина плівок після отримання виймалася із вакуумної камери і витримувалася на повітрі при кімнатній температурі до одного місяця.

Хімічний і фазовий склади плівок контролювали методами електронної оже-спектроскопії і рентгенівської дифрактометрії. Електричні властивості плівок вимірювали у вакуумі компенсаційним методом.

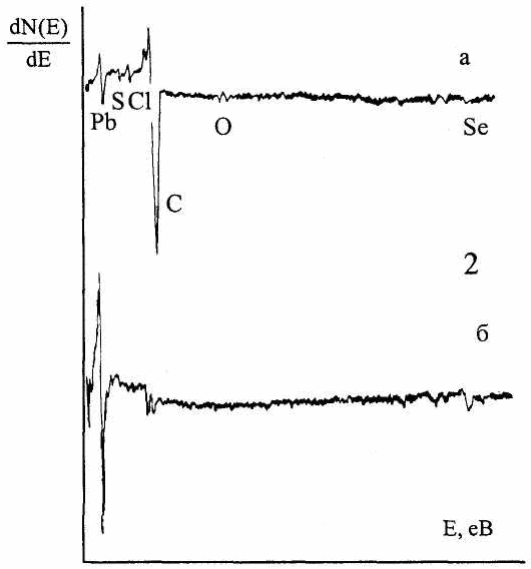

Рис. 1. Оже-спектри плівок PbSe: а – вихідні, б – протравленні на протязі 2 хв.

II. Хімічний і фазовий склад плівок

Взаємодія плівок PbSe із атмосферним киснем призводить до істотного перерозподілу як елементного складу матеріалу, так і цілого комплексу його фізико-хімічних властивостей.

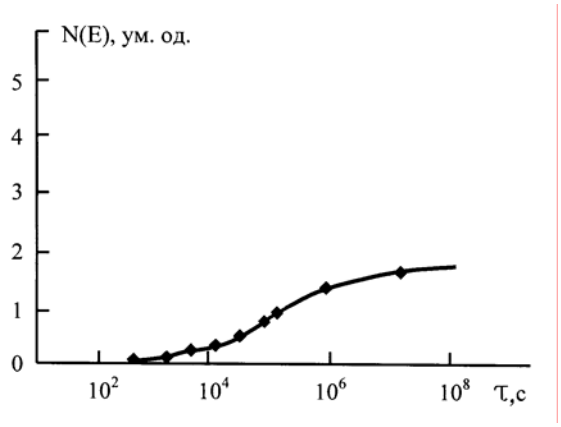

Рис. 2. Залежність інтенсивності кисню у плівках PbSe від часу експонування на повітрі.

Аналіз складу методом Оже-електронної спектроскопії великої кількості плівок по товщині дозволив встановити деякі загальні закономірності. Так, зокрема на поверхні всіх зразків (рис. 1) виявлений тонкий шар товщиною 65-130 А, склад

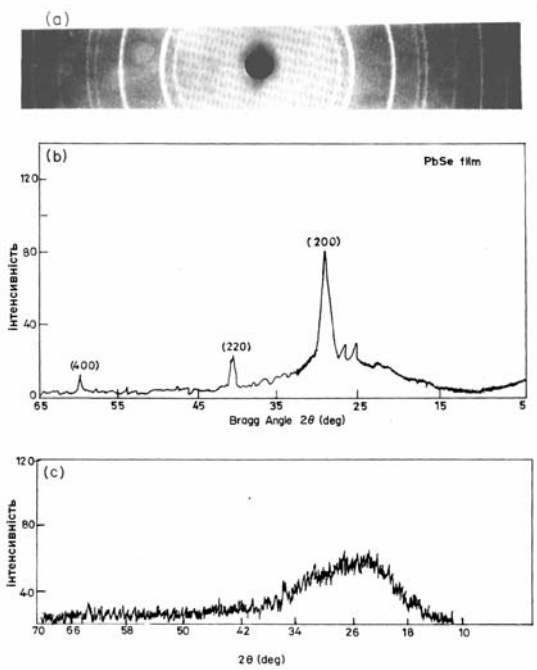

Рис. 3. Рентгенограми вихідного порошку (а) і плівок (б) селеніду свинцю, а також скляних підкладок(с) [7].

якого значно відрізняється від складу вихідної матриці і має домішки вуглецю і кисню. В ряді випадків, для плівок PbSe, поверхня збагачена домішками хлору. При стравлюванні поверхні плівки має місце безперервне зменшення концентрації вуглецю і кисню та збільшення концентрації основних компонентів РЬ, Se (рис. 1, б). Витримка плівок на повітрі обумовлює зростання концентрації кисню на поверхні плівок (рис. 2).

Результати рентгенофазового дослідження експонованих на повітрі плівок PbSe (рис.3) підтверджують дані оже-спектроскопії про вплив кисню на їх фазовий склад. Так, зокрема, на дифрактограмах крім відбивань від основної матриці(рис. 3, а,б) виявлено додатковий максимум біля кутів $2\theta \approx 27°$, що відповідає міжплощинній відстані d = 3,31 Å (рис. 3,б), характерної для оксиду свинцю Pb_3O_4 **[7].**

III. Електричні властивості плівок

Експонування тонких плівок на повітрі обумовлює збільшення їх опору на 2-3 порядки величини по-відношенню до свіжо вирощених. Наступний відпал таких плівок у вакуумі призводить до складної залежності провідності від температури(рис.4, крива 1а). Зокрема після початкового зменшення питомої електропровідності, в інтервалі температур(300-360) К має місце її

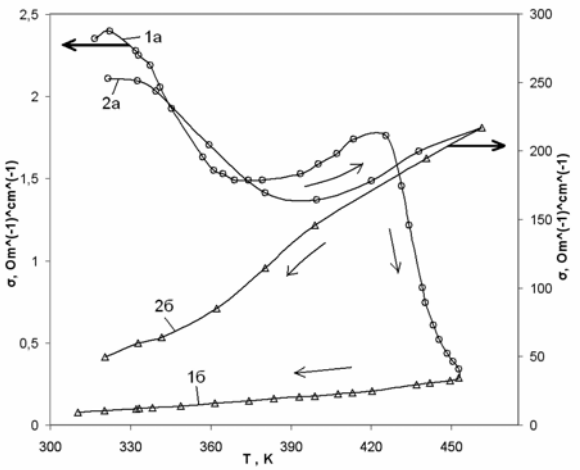

Рис. 4. Залежність питомої електропровідності експонованих на повітрі (криві 1) і свіжовирощених (криві 2) плівок p-PbSe від температури відпалу у вакуумі. 1а і2а – нагрівання; 1б і 2б – охолодження.

зростання (360-420) К із наступним різким зменшенням (420-450) К. Крива охолодження експонованої на повітрі плівки PbSe відповідає напівпровідниковому характеру зміни – електропровідність зменшується із пониженням температури(рис. 4 крива 1б).

При цьому початкові значення опорів тонких плівок до початку нагрівання і після охолодження суттєво відрізняється. Повторне "нагрівання-охолодження" призводить до суттєвого зменшення відносної зміни величини опору (рис. 5, крива 1):

На температурних залежностях питомої електропровідності свіжо вирощених неекспонованих на повітрі плівок при нагріванні спостерігається тільки початкове зменшення

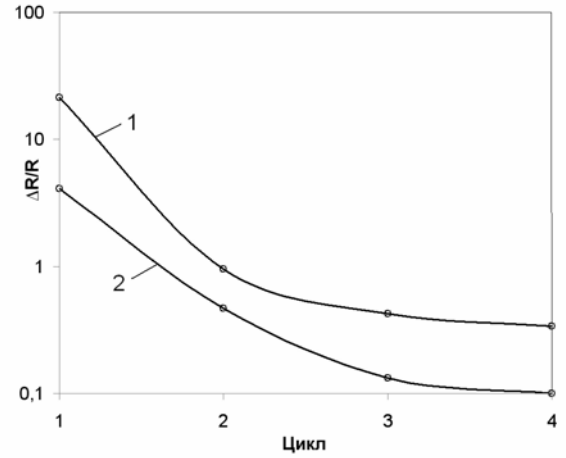

Рис. 5. Залежність величини відносної зміни опору експонованих на повітрі (крива 1) і свіжо-вирощених (крива 2) плівок p-PbSe від порядку циклів «нагрівання-охолодження» при 330 К.

провідності при наступному її зростанні (рис. 4, крива 2а). Крива охолодження має чисто напівпровідниковий характер (рис. 4, крива 2б).

IV. Аналіз результатів

Суттєве спостережуване зростання опору полікристалічних плівок PbSe, витриманих на повітрі, що відповідає значному зменшенню питомої електропровідності, можна пояснити утворення оксидних фаз (рис. 3б), які формуються, найбільш імовірно, на межах зерен і створюють значні потенціальні бар'єри для носіїв струму. Це і обумовлює зменшення їх рухливості і, відповідно, величини провідності. Складний характер зміни провідності плівок PbSe при нагріванні (рис. 4, крива 2а) пов'язаний із процесами десорбції кисню та проявом власної провідності.

Для селеніду свинцю акцепторний вплив кисню може здійснюватись за наступними двома механізмами [8]:
заміщення селену киснем і утворення вакансій свинцю:

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow V_{Pb}^{-} + O_{Se}^{O} + h^{+};$$

входження кисню в міжвузля і його іонізація:

$$\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O_i^{-} + h^{+}.$$

Спостережуване початкове зменшення питомої провідності плівок PbSe при нагріванні у вакуумі (рис. 4, крива 2а) обумовлене десорбцією кисню із поверхні, який завжди присутній як у експонованих на повітрі, так і свіжо вирощених конденсатах (рис. 1). Різке зменшення питомої електропровідності при підвищених температурах витриманих на повітрі плівок PbSe (рис. 4 – крива 2а) обумовлене десорбцією кисню із міжзеренних меж, яка вимагає більших енергетичних затрат. При цьому для плівок p-PbSe, за рахунок зменшення кількості кисню у плівках, має місце значне спадання концентрації дірок, яке переважає їх зростання за рахунок власної провідності. Для свіжовирощених плівок цей процес не є характерним і тому більш явно проявляється власна провідність на кривих нагрівання (рис. 4, крива 2а). Слід також зауважити, що відносна зміна опору свіжовирощених плівок при процесах "нагрівання-охолодження" значно менша ніж експонованих на повітрі (рис. 5, крива 2).

Висновки

1. Приведено результати дослідження хімічного і фазового складу, а також електричних властивостей витриманих на повітрі полікристалічних плівок p-PbSe.
2. Показано, що поверхня експонованих на повітрі плівок насичена акцепторною домішкою – киснем, який, крім того, утворює оксид Pb_3O_4.
3. Вакуумний відпал витриманих на повітрі плівок p-PbSe обумовлює складний характер зміни питомої електропровідності із температурою, що пов'язано із процесами десорбції кисню і проявом власної провідності.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження, обговорення їх результатів та цінні зауваження.

Робота частково фінансується МОН України (реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (проект № 14.1/028)

Галущак М.О. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Кланічка Ю.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Соколов О.Л. – редактор;
Яворський Я.С. – студент.

[1] J.N. Zemel. Resent developments in epitaxial IV-VI films // *J.Luminescence*. 7, pp. 524-541 (1973).
[2] Л.С. Поласоник, В.И. Сорокин. *Основы пленочного полупроводникового материаловелиния.* М. 296 с. (1973).
[3] Н.Н. Берченко, К.Н. Гейман, Д.В. Маневсенко. Методы получения p-n-переходов и барьєров. в халькогенидах свинца и растворов на их основе // *Зарубежная електронная техника,* **14**, сс. 30-70 (1977).

[4] Д.М. Фреик, М.А. Галущак, Л.Й. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок.* Вища школа. Львов. 152 с. (1988).
[5] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений* $A^{IV}B^{IV}$. Наука. М. 196 с. (1975).
[6] Дж.Н. Земел. Эпитаксиальные пленки халькогенидов свинца и родственных соединений. В кн. *Поверхостные свойства твердых тел.* Под ред. М. Грина. Мир. М, сс. 317-428 (1972).
[7] V.D. Das, K.S. Bhat. Elektrical conductivity of air-exposed and unexposed lead selenide thin films: Temperature and size effects // *Phisical Review B,* **40** (11), pp. 7696-7703 (1989).
[8] Б.М. Рувінський. Рівноважні концентрації носіїв струму і дефектів у плівках PbSe при вирощуванні з парової фази і окисленні // *Фізика і хімія твердого тіла,* **2**(4), сс. 565-577 (2001).

M.O. Galuschak[2], Yu.V. Klanichka[1], G.D. Mateik[2], O.L. Sokolov[1], Ya.S. Yavorsky[1]

Influence of Oxygen is on the Processes of Degradation of Physical and Chemical Properties of Lead Selenidu Films

[1] Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua
[2] Ivano-Frankivsk National University of the oil and gas,
15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The results of researches of chemical and phase composition are resulted, and also electric properties of polycrystalline thin films of lead selenide, given influencing of atmospheric oxygen. The mechanisms of co-operation of oxygen with material of films are offered.

Key words: thin films, lead of selenid, oxygen, structure, electrical properties.