

Модели формирования оксидных слоев в наноструктурированных материалах на основе халькогенидов свинца при обработке в парах кислорода и иода

© Е.В. Мараева[†], В.А. Мошников, Ю.М. Таиров

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 21 февраля 2013 г. Принята к печати 11 марта 2013 г.)

На основе экспериментальных результатов по изучению закономерностей формирования наноструктурированных слоев при диффузионном отжиге на ограниченных монокристаллах халькогенидов свинца развиты модельные представления об управлении формированием оксидных оболочек в процессе окисления. Представлены данные об изменении состава оксидных фаз при изменении отклонения от стехиометрии в исходном халькогениде свинца. Развиты модельные представления о возможности изменения толщин оксидных фаз оболочек путем применения отжига в иодосодержащей атмосфере. Показано, что отжиг в иодидной атмосфере обеспечивает эффективное проникновение кислорода внутрь зерна, что необходимо для повышения эффективности фотоплюминесценции.

С середины прошлого века халькогениды свинца успешно применяются в термоэлектричестве и сенсорики, а также в качестве материалов инфракрасной (ИК) оптоэлектроники [1]. Особый интерес вызывают ИК фотоприемники и излучатели на основе поликристаллических слоев халькогенидов свинца. Эти приборы эффективно работают при комнатной температуре и требуют существенно меньших затрат на производство по сравнению с монокристаллическими слоями [2–5].

Для детектирования различных газов требуется гибкое изменение спектральной характеристики источников и приемников излучения. Для сдвига спектральной характеристики приборов в коротковолновую область используют, например, твердые растворы селенида свинца–селенида кадмия [6–8]. Для придания поликристаллическим слоям на основе халькогенидов свинца излучающих и фотоприемных свойств их подвергают термической активации в кислородсодержащей атмосфере. В связи с этим большое внимание исследователей уделяется изучению особенностей влияния кислорода на свойства структур на основе халькогенидов свинца [9–14]. Известно также, что существенное влияние на процессы синтеза и перекристаллизации халькогенидов свинца оказывают галогены [15].

Наш авторский коллектив также принимал участие в исследованиях по влиянию кислорода и галогенов на процессы сенсibilизации фотоприемных и излучающих структур при изменении технологических условий отжига [16–22].

В настоящей работе мы намеренно не будем делать акцент на технологических условиях получения, а выделим лишь основные модельные представления о процессах, протекающих при формировании и термической активации поликристаллических слоев халькогенидов свинца.

К написанию этой статьи авторов подвигла публикация [23], в которой одна из наших работ была выделена

для развития направления в нанотехнологиях на основе использования эффекта Киркендалла.

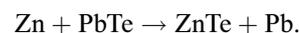
Цель работы — обобщение основных модельных представлений, доминирующих при безусловном протекании многих других процессов, сопутствующих формированию фотоприемных и излучающих структур на основе селенида свинца. Выделение главных моментов создает, на наш взгляд, довольно цельную картину процессов, понимание которой в каждом отдельном случае позволяет оптимизировать технологические условия для достижения наилучшего результата.

В работе [24] приведены подробности получения ограниченных монокристаллов халькогенидов свинца, а в [25] установлены закономерности образования слоистых гетероструктур в результате проведения диффузии цинка или кадмия из паровой фазы.

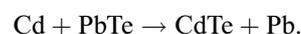
Прежде всего отметим, что огранка монокристаллов PbTe и Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te обеспечила возможность эффективного анализа диффузионного профиля и состава образующейся наноструктуры вдоль скола (рис. 1).

На рис. 1 представлены изображения участка поверхности скола (100 × 100 мкм) в аналитических откликах: в поглощенных электронах (рис. 1, *a*), в распределении по поверхности характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) Zn K_α (рис. 1, *b*). На рис. 1, *c* и *d* изображение поверхности приведено в лучах ХРИ Pb L_α и Te L_α. Результаты были получены на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 [25].

Как видно из рис. 1, протекает реакция типа



Аналогичная реакция протекает при взаимодействии кадмия с халькогенидами свинца, например,



Эти реакции термодинамически выгодны и могли быть предсказуемы. Практически важным является образова-

[†] E-mail: jenvmar@mail.ru

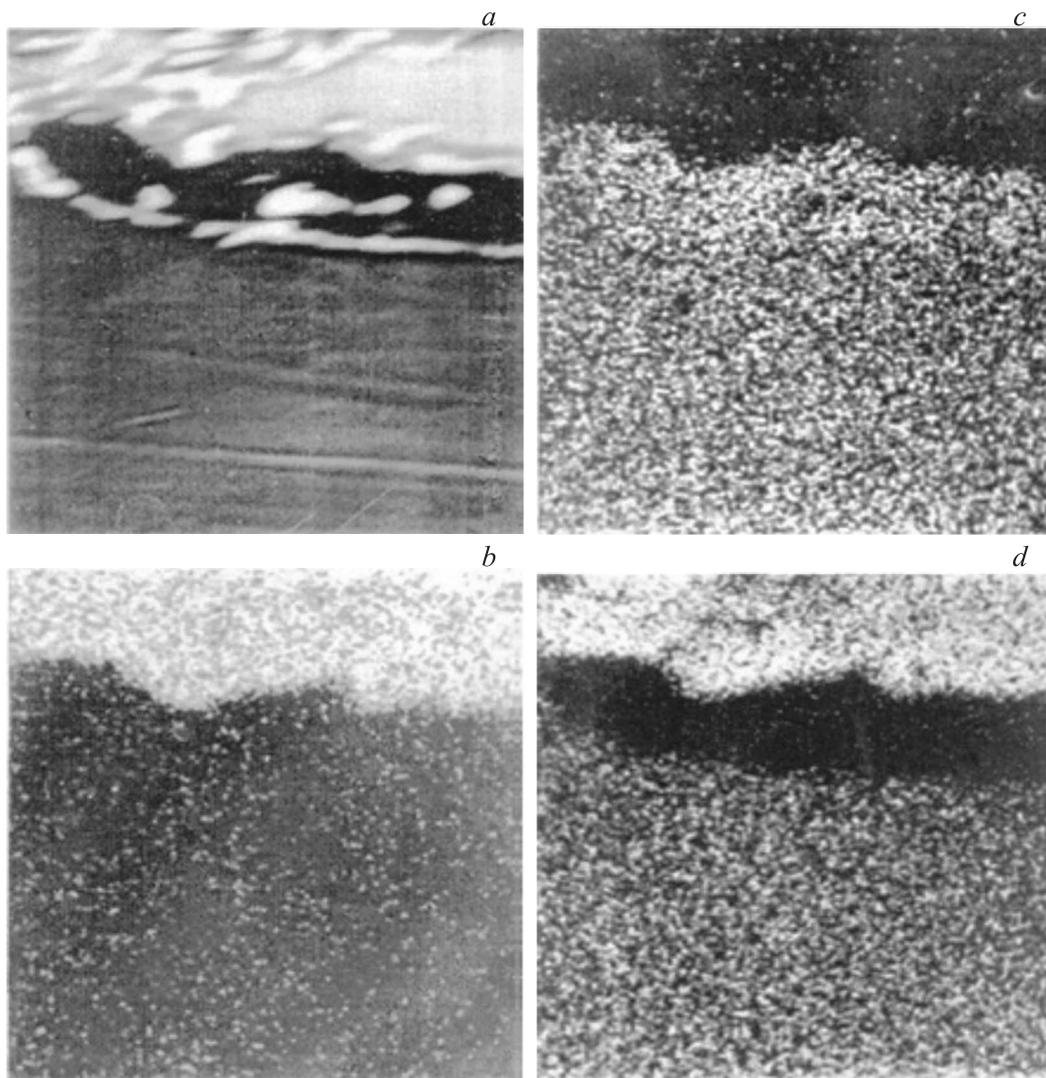


Рис. 1. Качественная картина распределения элементов в приповерхностном слое монокристалла PbTe, легированного цинком из газовой фазы: *a* — электронное изображение (100×100 мкм), *b–d* — рентгеновские изображения в лучах Zn $K_{\alpha 1}$ (*b*), Pb $L_{\alpha 1}$ (*c*), Te $L_{\alpha 1}$ (*d*) [25].

ние слоистых структур, расположенных в определенном порядке в перпендикулярном направлении к поверхности ограниченного кристалла.

Как видно, образующиеся слои распределены в определенном порядке: теллурид цинка (теллурид кадмия), прослойка, обогащенная свинцом, и далее легированный монокристалл PbTe. Такое образование слоистой наноструктуры связано с эффектом Киркендалла. Иными словами, сборка поверхностного слоя теллурида цинка (теллурида кадмия) может происходить путем поступления теллура на фронт реакции через растущий слой теллурида цинка и образующуюся жидкую прослойку свинца.

В принципе удаление жертвенного слоя свинца может быть использовано при развитии нанотехнологий слоев теллурида цинка. Однако установленные закономерности могут быть реализованы при формирова-

нии поликристаллических фотоприемных и излучающих устройств на основе PbSe [26, 27].

Поясним закономерности изменения состава оксидных фаз на зернах халькогенидов свинца путем рассмотрения идеализированного приближения с использованием квазибинарных разрезов (для ясности изложения на рис. 2 приведена неполная триангуляция).

В рамках этого приближения концентрационный треугольник Гиббса подвергается триангуляции и возникновение возможных фаз определяется вершинами частных треугольников. При этом (рис. 2) для исходного селенида свинца с избытком металла оксидная фаза должна отвечать составу PbO. Стехиометрическому селениду свинца (электрофизические свойства характеризуются низкой концентрацией носителей заряда) соответствует оксидная фаза в виде селенита свинца (PbSeO₃). Как известно, при создании эффективных фотоприемников

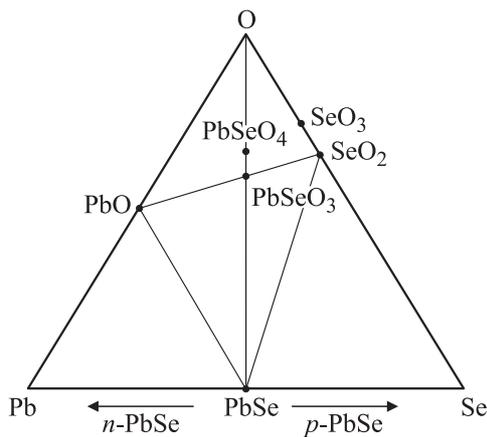


Рис. 2. Диаграмма сосуществующих фаз системы Pb–Se–O. Представлены только основные разрезы, иллюстрирующие особенности образования оксидных фаз в зависимости от отклонения от стехиометрии на начальном этапе окисления.

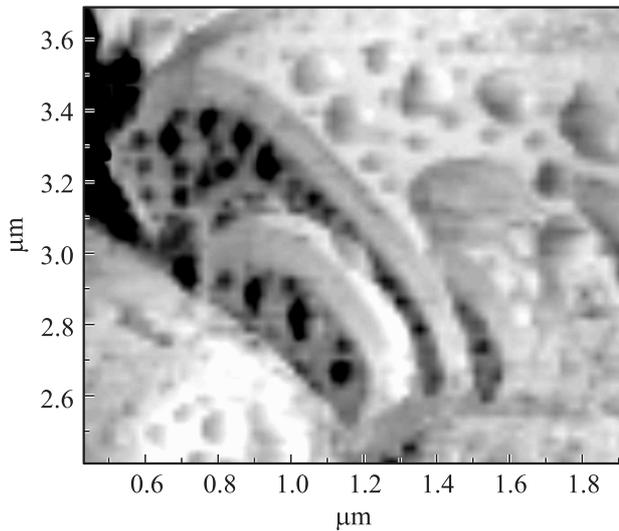


Рис. 3. Латерально-силовая микроскопия разрезанного зондом зерна фоточувствительного слоя на основе $Pb_{1-x}Cd_xSe(I)$ [34].

стремится контролировать получение фазы $PbSeO_3$ на поверхности зерен.

Как и в вышерассмотренных примерах, существенную роль играет различие в значениях коэффициентов диффузии взаимодействующих элементов. При этом диффузионные процессы протекают с участием образующейся оксидной оболочки. При значениях коэффициента диффузии свинца выше значения коэффициента диффузии кислорода рост оксидных фаз происходит на внешней стороне окисленного зерна.

Если начинать процесс окисления для зерен *n*-типа проводимости, то под коркой оксида из-за ухода избыточного свинца должен образовываться объем пустот. При этом при достижении стехиометрического состава, согласно данной упрощенной, но предсказательной модели, состав оксида должен становиться ближе к $PbSeO_3$.

При отжиге селенит может терять SeO_2 с образованием оксиселенитов с символическими формулами состава $4PbO \cdot PbSeO_3$ и $2PbO \cdot PbSeO_3$ [28].

При формировании поликристаллических структур фотоприемника желательно контролировать образование под оксидной прослойкой слоя *p*-типа проводимости, охватывающего исходное зерно *n*-типа. Смена типа проводимости происходит за счет акцепторного влияния примеси кислорода.

Для получения высокоэффективных излучателей в работе [29] было показано, что желательно проникновение кислорода в глубь всего объема зерна. В то же время, согласно рассматриваемой модели окисления, образующиеся оксидные слои, увеличиваясь в толщине, затрудняют прохождение кислорода (в предположении, что коэффициент диффузии свинца сквозь слой значительно выше).

Для изменения ситуации мы использовали проведение окислительных процедур в присутствии паров йода. В результате такого изменения технологического процесса рост оксидной прослойки на поверхности зерна замедляется. Образующиеся йодиды свинца удаляются в паровую фазу, в результате проникновение кислорода осуществляется на всю глубину зерна. Особенности взаимодействия халькогенидов свинца с йодом были исследованы нами в ранних работах [30,31]. Кроме того, модельные представления о влиянии йода также успешно использовались нами при модернизации адсорбционных полупроводниковых датчиков на основе диоксида олова [32].

Прямые эксперименты по снятию вольт-амперных характеристик окисленных материалов методами проводящей атомно-силовой микроскопии [33,34] позволили контролировать образование оксидных прослоек с разной шириной запрещенной зоны, а также проникновение кислорода внутрь зерна с образованием *p–n*-перехода. Кроме того, непосредственное сечение зерна (рис. 3) подтверждает факт образования пустот внутри зерна при перекристаллизации.

В заключение хотелось бы отметить, что в поликристаллических материалах могут быть реализованы разные модели фотолюминесценции и фотопроводимости, например, отмеченные в работе [10,35]. Фотолюминесцентные свойства на основе излагаемой модели обсуждались в [36].

Таким образом, в данной работе показаны некоторые практические реализации модельных представлений о целенаправленном использовании эффекта Киркендалла в физике и технологии наноструктурированных полупроводников. Приводятся данные по получению фотоприемных и излучающих структур при вариации условий формирования оксидных фаз на границе зерен селенида свинца. Показано, что в йодсодержащей среде достигаются условия формирования *p–n*-структур внутри зерен и управление глубиной проникновения примеси кислорода в глубь зерна.

Работа проводилась при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, 2009-2013 гг., соглашение № 14.В37.21.1089.

Список литературы

- [1] Л.Н. Курбатов. Вопросы оборонной техники, **1**(2), 3 (1995).
- [2] В.Г. Буткевич, В.Д. Бочков, Е.Р. Глобус. Прикл. физика, **6**, 66 (2001).
- [3] Z. Dashevsky, R. Kreizman, E.N. Shufer, V. Kasiyan, E. Flitsiyan, M. Shatkhin, L. Chernyak. J. Nanoelectron. Optoelectron., **4**(3), 296 (2009).
- [4] Н.П. Анисимова, Т.Р. Глобус, Л.К. Дийков, Ю.В. Калинин, Т.Г. Николаева, А.О. Олеск. ФТП, **3**, 534 (1983).
- [5] В.И. Рудаков, А.Л. Куреня, А.А. Шорников, М.Л. Гитлин. Микроэлектроника, **38**(5), 374 (2009).
- [6] С.И. Ягодин, М.П. Миронов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. Конденсированные среды и межфазные границы, **12**(2), 177 (2010).
- [7] Е.В. Мараева, Д.Б. Чеснокова, В.А. Мошников, А.Е. Гамарц. Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, № 3, 14 (2011).
- [8] С.В. Непомнящий, А.В. Пашкевич, Ю.Л. Шелехин, Л.К. Дийков. ФТП, **18**(12), 2233 (1984).
- [9] В.М. Баканов, З.И. Смирнова, Х.Н. Мухамедзянов, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков. Конденсированные среды и межфазные границы, **13**(4), 401 (2011).
- [10] Z. Dashevsky, E. Shufer, V. Kasiyan, E. Flitsiyan, L. Chernyak. Physica B: Condens. Matter, **405**(10), 2380 (2010).
- [11] F. Zhao, S. Mukherjee, J. Ma, D. Li, S.L. Elizondo, Z.S. Shi. Appl. Phys. Lett., **92**(21), 211 110 (2008).
- [12] В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, А.В. Новоселова. Журн. неорган. химии, **6**(12), 2753 (1961).
- [13] F. Briones, D. Golmayo, G. Ortiz. Thin Sol. Films, **78**(4), 385 (1981).
- [14] C. Gautier, M. Combon-Muller, M. Averous. Appl. Surf. Sci., **141**, 157 (1999).
- [15] M.C. Torquemada, M.T. Rodrigo, G. Veigara. J. Appl. Phys., **93**(3), 1778 (2003).
- [16] Н.В. Голубченко, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. Физика и химия стекла, **32**(3), 464 (2006).
- [17] А.Е. Гамарц, В.М. Лебедев, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. ФТП, **38**(10), 1195 (2004).
- [18] А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. ФТП, **40**(6), 683 (2006).
- [19] Ю.Н. Андреев, М.В. Бестаев, Д.Ц. Димитров, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Н.П. Ярославцев. ФТП, **31**(7), 841 (1997).
- [20] О.А. Александрова, А.Т. Ахмеджанов, Р.Ц. Бондоков, В.А. Мошников, И.В. Саунин, Ю.М. Таиров, В.И. Штанов, Л.В. Яшина. ФТП, **34**, 1420 (2000).
- [21] Н.В. Голубченко, М.А. Иошт, С.В. Кошечев, В.А. Мошников. Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, № 2, 3 (2008).
- [22] Н.В. Голубченко, М.А. Иошт, В.А. Мошников. Изв. СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, № 1, 71 (2008).
- [23] P.J. Taylor, W. Sarney, V. Swaminathan. Appl. Phys. Lett., **97**(20), 203 105 (2010).
- [24] М.В. Бестаев, А.И. Горелик, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. Оптический журн., **64**(3), 116 (1997).
- [25] М.В. Бестаев, А.И. Горелик, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. ФТП, **31**(8), 980 (1997).
- [26] В.А. Мошников, А.Е. Гамарц, Д.Б. Чеснокова, Е.В. Мараева. Неорг. матер., **47**(1), 18 (2011).
- [27] D.B. Chesnokova, V.A. Moshnikov, A.E. Gamarts, E.V. Maraeva, O.A. Aleksandrova, V.V. Kuznetsov. J. Non-Cryst. Sol., **356**, 2010 (2010).
- [28] Б.А. Поповкин, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Журн. неорган. химии, **5**(10), 2261 (1960).
- [29] С.А. Олеск, А.Н. Пихтин, А.Э. Юнович. ФТП, **24**, 795 (1990).
- [30] R. Assenov, V.A. Moshnikov, D.A. Yaskov. Cryst. Res. Technol., **22**(9), 1159 (1987).
- [31] R. Assenov, V.A. Moshnikov, D.A. Yaskov. Physica Status Solidi A, **88**(1), 27 (1985).
- [32] A.S. Bakin, M.V. Bestaev, D.Tz. Dimitrov, V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov. Thin Sol. Films, **296**(1), 168 (1997).
- [33] Ю.М. Кангеева, В.А. Мошников, М. Arnold, H. Zogg, F. Felder, M. Rahim. ВТТ, **1**, 3 (2008).
- [34] Ю.М. Спивак, В.А. Мошников. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 1, 97 (2010).
- [35] V. Kasiyan, Z. Dashevsky, C.M. Schwarz, M. Shatkhin, E. Flitsiyan, L. Chernyak, D. Khokhlov. J. Appl. Phys., **112**, 3 086 101 (2012).
- [36] А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. ФТП, **40**(6), 683 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

The models of oxide phases formation in lead chalcogenide nanostructured layers obtained in oxygen and iodine vapors

E.V. Maraeva, V.A. Moshnikov, Yu.M. Tairov

Saint Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The models for ruling over oxide cover formation during the annealing processes are developed. The model approximations are based on experimental results obtained by studies of nanostructured layers formation during the diffusion annealing. The data on oxide phases composition variation with deviation from stoichiometry changing in initial lead chalcogenide are reported. The model approximations for possibility to change the thickness of cover oxide phases by annealing in iodine vapors are developed. It is shown that annealing in iodine vapors provides effective oxygen penetration into the grains that is necessary for luminescence efficiency growth.