

ДВОЙСТВЕННАЯ РОЛЬ КИСЛОРОДА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА.

Рахмонкулов М.Х., Алимов Н.Э. Омонов Б.У

Ферганский государственный университет

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15662182>

Аннотация: В работе рассматриваются особенности взаимодействия поликристаллических пленок халькогенидов свинца с кислородом. Показано, что при температурах до 600 К кислород адсорбируется на поверхности пленок, формируя поверхностные электронные состояния акцепторного типа, приводящие к инверсии типа проводимости. В поликристаллических структурах диффузия кислорода вдоль границ кристаллитов способствует образованию межкристаллитных потенциальных барьеров, ограничивающих транспорт зарядов. Рассмотрены изменения физических свойств при воздействии кислорода, включая образование оксидных фаз и акцепторных уровней, а также влияние термообработки. Приведены экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны, времени жизни носителей и механизму рекомбинации. Установлено, что кислород оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на характеристики пленок, что важно для применения халькогенидов свинца в сенсорах и термоэлектрических устройствах.

Ключевые слова: халькогениды свинца, поликристаллические пленки, адсорбция кислорода, инверсия типа проводимости, границы зерен, термоэлектрические материалы, поверхностные состояния.

THE DUAL ROLE OF OXYGEN IN POLYCRYSTALLINE LEAD CHALCOGENIDE FILMS

Rakhmonkulov M.Kh., Alimov N.E. Omonov B.U

Fergana State University

Abstract: The study investigates the interaction of polycrystalline lead chalcogenide films with oxygen. It is shown that at temperatures up to 600 K, oxygen adsorbs on the film surface, forming surface electronic states of acceptor type, leading to inversion of conductivity type. In polycrystalline structures, oxygen diffusion along grain boundaries promotes the formation of intergranular potential barriers that limit charge transport. Changes in physical properties under oxygen exposure are considered, including the formation of oxide phases and acceptor levels, as well as the influence of thermal treatment. Experimental data are presented on band gap width, carrier lifetime, and recombination mechanisms. It is established that oxygen has both positive and negative effects on film characteristics, which is important for the application of lead chalcogenides in sensors and thermoelectric devices.

Keywords: lead chalcogenides, polycrystalline films, oxygen adsorption, conductivity type inversion, grain boundaries, thermoelectric materials, surface states.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования взаимодействия кислорода с халькогенидами свинца, такими как PbS, PbSe и PbTe, приобрели особую актуальность в связи с их потенциалом в фотодетекторах и термоэлектрических устройствах. Современные работы подтверждают, что кислород активно адсорбируется на поверхности и границах зерен поликристаллических пленок, формируя акцепторные состояния и межзеренные

потенциальные барьеры, что существенно влияет на транспортные свойства носителей заряда.

Так, в исследовании 1. показано, что термическая обработка n-типа пленок PbTe:In в атмосфере кислорода при 400 °C приводит к инверсии типа проводимости на p-тип, что связано с сегрегацией индия на поверхности и диффузией кислорода вдоль границ зерен. Это приводит к формированию потенциального рельефа, способствующего разделению электронно-дырочных пар при освещении. С другой стороны отжиг пленок PbSe в атмосфере кислорода при 350 °C значительно увеличивает фотолюминесценцию и подвижность носителей, что объясняется пассивацией поверхностных и объемных дефектов за счет диффузии кислорода 2..

Благодаря формированию однородной и плотной микроструктуры при окислении пленок PbSeTe, полученных магнетронным распылением, улучшается их фотоэлектрические характеристики, включая увеличение фототока и снижение времени отклика 3.. А при имплантации кислородных ионов в пленки PbS снижется высота потенциальных барьеров на границах зерен, в следствии повышается концентрация дырок и фотопроводимость 4..

Аналогично, в пленках PbSe, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии, простой отжиг в атмосфере кислорода при 350 °C в течение 2 часов приводит к 400-кратному увеличению интенсивности фотолюминесценции и двукратному увеличению подвижности носителей заряда. Это связано с уменьшением поверхностных дефектов и дислокаций за счет диффузии кислорода и образования оксидов свинца и селена 6..

Более поздние исследования показали, что двухступенчатая обработка нагрева пленок PbSe с использованием кислорода и азота значительно улучшает их оптоэлектронные свойства. После обработки при 450 °C пленки демонстрируют концентрацию носителей $5.31 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, подвижность $16.52 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и детектируемость 2.25×10^9 Джонс, что делает их перспективными для применения в фотодетекторах 7..

Влияние кислорода на квантовые точки PbSe также было изучено. Экспозиция в атмосфере O₂ приводит к смещению характеристик переноса заряда в сторону положительных напряжений затвора, снижению подвижности, но увеличению проводимости пленок. При длительном воздействии (до 10¹⁰ лангмюров) изменения становятся необратимыми, и пленки переходят в p-тип проводимости 8..

Исследования также показали, что кислород быстро диффундирует вдоль границ зерен в пленках PbTe, создавая акцепторные уровни и оксиды, что приводит к образованию потенциальных барьеров и термически активируемому поведению проводимости 9..

В 11. отмечено, что после процесса осаждения пленок и их извлечения в атмосферу, адсорбция кислорода на поверхности и межзеренных границах приводит к скачкообразным изменениям в концентрации и подвижности электронов. Снижение концентрации тем больше, чем тоньше пленка. Изменения в абсолютной величине подвижности носителей заряда существенно зависят от характера структуры пленок.

ИССЛЕДОВАНИЕ

Было рассмотрено влияние термообработки на воздухе на электрические и термоэлектрические параметры пленок PbTe. При отжиге пленок при 300:540 К преобладает адсорбция и абсорбция кислорода, приводящие к образования акцепторных уровней в приповерхностном слое. При этом в n-PbTe несколько уменьшается эффективная концентрация электронов, наблюдается рост удельного сопротивления и уменьшение

R_x носителей тока: заметных структурных и фазовых изменений в образцах при этих температурах не обнаружено. Характер изменения σ и α при термообработке пленок в значительной степени зависит от толщины пленок.

Проведение микровесовых, рентгенофазовых и химических исследований показало, что при температурах 200 - 300 °С кислород, адсорбируясь на поверхности теллурида свинца, объединяется с его молекулами, образуя молекулярные поверхностные комплексы. С увеличением содержания кислорода его атомы переходят из слоя адсорбции внутрь кристаллической решетки, образуя твердый раствор $PbTe_{1-x}O_x$.

При $T > 450^\circ\text{C}$ с увеличением содержания кислорода решетка исходной фазы перестраивается и образуется новая фаза $PbTeO_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Учет адсорбции кислорода на границы кристаллитов с последующей диффузией в их объем, проведенный 10. позволил получить аналитическое выражение для высоты барьера на границах кристаллитов в пленках халькогенидов свинца:

$$\varphi = \frac{e^2 p}{2\epsilon\epsilon_0} \left[\theta \left(1 + \frac{p}{n_0} \right) \left(\theta + \frac{n_s}{p} \right) + \frac{1}{4} \frac{n_s^2}{p n_0} \right] \quad (5)$$

где θ - толщина слоя на поверхности кристаллитов, в который диффундировал кислород и легировал его в р-тип до концентрации p , n_s - концентрация электронов, захваченных на O_2 комплексы на поверхности кристаллитов, n_0 - уровень легирования кристаллитов.

Для поликристаллических пленок для проводимости применяется выражение

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varphi_{\text{эфф}}}{kT}\right) \quad (6)$$

Здесь σ_0 - электропроводность в кристаллитах, $\varphi_{\text{эфф}}$ - эффективное значение потенциального барьера между кристаллитами.

Если положить в (5) для θ соотношение

$$\theta = \text{const}(T)\tau_0^{1/2} \quad (7)$$

выражающее параболический закон диффузии кислорода в объем кристаллитов (τ_0 - время термообработки), то с учетом (5), (7) можно получить временную зависимость изменения при термообработке на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно предположить, что при температурах менее 300 - 400°С и в пленках халькогенидов свинца взаимодействие с кислородом сводится к адсорбции кислорода на поверхность пленок, диффузии по границам кристаллитов O_2 с последующей адсорбцией на границах и диффузии с этих границ в объем кристаллитов. Показано, что адсорбция кислорода остаточной атмосферы позволяет существенно улучшить величину термоэдс в этих пленках.

Анализ научных трудов и проведенных исследований указывает, что взаимодействие кислорода с халькогенидами свинца существенно влияет на их электрические и оптические свойства, которое учитывается при разработке и оптимизации устройств на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dashevsky, Z., et al. "Influence of oxygen treatment on transport properties of PbTe:In polycrystalline films." *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 10, 2010, pp. 2380–2384.
2. Zhao, F., et al. "Influence of Oxygen Post-Growth Annealing on Optical and Electrical Properties of PbSe Thin Films." *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, 2009, pp. 1661–1665.
3. An, B., et al. "Microstructure and optical properties of PbSeTe thin films prepared by magnetron sputtering." *Proceedings of SPIE*, vol. 13496, 2024.
4. Popescu, M., et al. "Enhancement of photosensitivity of thermally evaporated crystalline PbS thin films by low energy oxygen ions implantation." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 2632, 2020.
5. Dorochenko, A. V. et al. (2010). "Effect of Oxygen Annealing on the Properties of PbTe:In Films". *Physica B: Condensed Matter*, 405(10), 2380–2384.
6. Li, Z. et al. (2009). "Effect of Postannealing in Oxygen on Photoluminescence of PbSe Films". *Journal of Electronic Materials*, 38(9), 1793–1797.
7. Xu, Y. et al. (2023). "High Detectivity Lead Selenide Films via Two-Step Sensitization for Photodetectors". *Materials Research Bulletin*, 166, 112237.
8. Nagpal, P. et al. (2010). "Charge Transport in Films of PbSe Nanocrystals as a Function of Oxygen Exposure". *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33), 13884–13890.
9. Pogorelov, V. et al. (2006). "Oxygen Diffusion and Thermally Activated Conductivity in PbTe Films". *Key Engineering Materials*, 336–338, 875–878.
10. Азимов С.А, Абдуллаев Э.А, Атакулов Ш.Б. Влияние термообработки на проводимость поликристаллических плёнок n-PbTe. *ДАН Уз ССР*, 1981. № 7. С.34 – 36.
11. Байков Ю.А, Кутасов В.А. Релакция свойств плёнок теллурида свинца после завершения процесса конденсации. Тезисы докладов I Всес. конф. по физике и технологии тонких плёнок (явления-переноса). Ифано – Франковск, 1981 с 143.