



---

**ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ТОЛСТЫХ И ТОНКИХ СЛОЕВ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА ОТ ОСТАТОЧНЫХ АТОМОВ КИСЛОРОДА**

<https://doi.org/10.5281/zenodo.11527736>

**Рахмонкулов М., Алимов Н.Э., Омонов Б.**

*Ферганский государственный университет.*

*Узбекистан, г.Фергана ул. Мураббийлар 19, 150100*

*email: [alllnod@mail.ru](mailto:alllnod@mail.ru)*

Соединения халькогенидов свинца привлекают себя одной особенностью: при изготовлении фотоприемников ИК-диапазона, только в соединениях халькогенидов свинца термообработкой в кислородосодержащей среде возрастает фоточувствительность. С другой стороны многие термоэлементы эксплуатируются на воздухе при температурах выше комнатной (до 400 К) и подвержены активному воздействию атмосферного кислорода, поэтому поиск устранения вредных действий кислорода на термоэлементы всегда актуальны.

Процесс взаимодействия пленок с кислородом начинается с его адсорбции на поверхность, граничащую со средой.

В настоящее время известно, что кислород на поверхности кристаллитов халькогенидов свинца создает глубокий акцепторный уровень в нижней части запрещенной зоны [4], поэтому он наиболее сильно изменяет их свойства. В зависимости от температуры, при которой происходит взаимодействие, кислород образует на поверхности либо физические, либо химические комплексы [3], которые имеют одну из трех структур: оксидную, пероксидную или радикальную [5], которые схематически изображены на Рис.1. При температурах взаимодействия  $T < 600$  К происходит физическая адсорбция, а при  $T > 600$  К образуется химическое соединение. При взаимодействии кислорода с халькогенидами свинца в атмосфере химические реакции могут ускоряться за счет присутствия паров воды [6].

Изучение процесса адсорбции на поверхность пленок PbTe при их взаимодействии с кислородом проведено в работе [2]. В частности, путем исследования кинетики изменения удельного сопротивления тонких ( $d=0,2$  мкм) поликристаллических пленок при повышении давления в технологической камере до 0,1 Торр после завершения процесса конденсации была определена энергия адсорбции кислорода на чистую поверхность PbTe, которая оказалась  $Q_d \approx 0,39$  эВ. Высказано утверждение, что величина  $Q_d$  зависит от степени покрытия свободной поверхности адсорбированным

кислородом  $O_2$ .

Действительно, изучение кинетики десорбции кислорода при понижении давления (создание вакуума после стимулирования адсорбции кислорода на СП пленки) показало, что в предположении степени покрытия  $\nu \approx 0,3-0,4$ , энергия десорбции возрастает до 0,57 эВ. Таким образом увеличение степени покрытия СП пленки PbTe кислородом сопровождается увеличением энергии адсорбции.

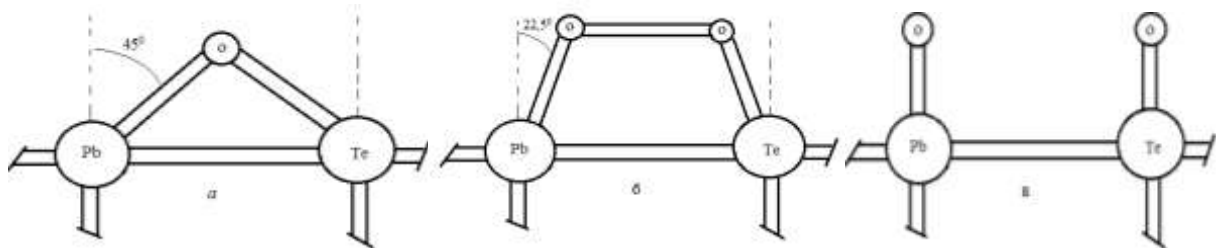


Рис.1. Модели для поверхностных комплексов кислород – теллурид свинца: оксидная структура (а), пероксидная структура (б), радикальная структура (в).

Интересный механизм взаимодействия кислорода с СП пленок PbTe предложен в [1]: при отжиге пленок в кислородсодержащей среде возникает взаимодействие между атомами кислорода и избыточными атомами свинца, имевшимися в объеме кристаллитов - происходит диффузия объемного атома свинца с СП, который достигнув последней, образует связь с атомом кислорода. К более подробному обсуждению предложенного в [1] механизму взаимодействия пленок n-PbTe с кислородом мы вернемся при описании диффузионных процессов.

Авторы [7] обнаружили, что при толщине до 2000 Å пленки PbTe, полученные испарением шихты n-PbTe, после извлечения на воздух имели р-тип проводимости; устойчивый n-тип наблюдался при толщине образцов более 6000 Å. Наличие инверсионного слоя, возникшего из-за адсорбции кислорода на СП пленок n-PbTe, ухудшает их термоэлектрические характеристики [8].

В термоэлектрических пленках для эффективного уменьшения паразитного влияния СП, рекомендуется использовать достаточно толстые ( $d \leq 2 \mu\text{m}$ ) сильнолегированные  $N_d \geq 10^{19} \text{cm}^{-3}$  пленки. Кроме того достаточно полезным может оказаться создание токовыводящих контактов не на СП, а под пленкой, чтобы на характеристики термоэлементов не влияло сопротивление р-n-перехода.

Адсорбированный на СП кислород становится источником его диффузии в объеме пленок. В объеме, как и на СП, кислород образует



акцепторные состояния. Процессы, связанные с диффузией в объеме кристаллитов в пленках, такие же, как диффузионные процессы в объемных материалах.

Анализ многочисленных экспериментальных результатов показал, что взаимодействие кислорода с пленками должно сводиться к четырем процессам:

- адсорбция кислорода на СП пленок;
- диффузия кислорода в объем кристаллитов;
- диффузия кислорода вдоль ГК, приводящая к его адсорбции на поверхность раздела кристаллитов;
- побочные диффузионные процессы в объеме кристаллитов, например, самодиффузия свинца или теллура, либо само-диффузия легирующих добавок.

Наиболее простым экспериментальным методом изучения взаимодействия пленок PbTe с кислородом является их термоотжиг на воздухе при различных температурах. Кислород гораздо реакционноспособней азота и других компонентов атмосферы по отношению к PbTe, поэтому влияние выдержки на воздухе на свойства пленок в основном сводится к взаимодействию с кислородом. При этом такое взаимодействие стимулирует все четыре указанных процесса.

Как выше отмечалось, диффузия по ГК отличается от объемной. Поэтому для выявления вклада объемной диффузии кислорода в изменение свойств пленок необходимо применять метод, исключаящий большое заполнение кислородом участков, где коэффициент диффузии больше.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Радкеч Е.Н.С. Williams D. The Kinetisc and ellectpical effects of oxiden sorption on incontaminated PbTe thin films. – Thin Solid Films, 1976, v 35, Зр 373-395.

2. 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.

3. Обухов О.П., Фирсанова Н.А., Бейлин А.Ю. Паршина М.Н. Бабагин О.М Исследования кинетики и механизма взаимодействия теллурида свинца с кислородом. –В кн. Термоэлектрические материалы. М.;Изд. МИС и С 1971 с 51-71 .



4. АЗИМОВ.С.А., АТАКУЛОВ. Ш.Б., Кинетические явления в поликристаллических плёнках халькогенидов свинца и висмута. Ташкент. Фан. 1985. 104с.
5. Green M., Lee N.J. The Interaction of Oxygen with Clean Lead Telluride Surfaces. // J.Chem. Sol. 1966.V.27.N5.P.797-804.
6. Плаксина Ю.Б., Кобяков В.П., Челенкова Л.П. Окисления в атмосферных условиях порошкообразных теллуридов германия. / Порошковая металлургия. 1973. Вып. 3(123). С. 51-56.
7. Bourgeois P.C., Moch Ph. Mesures de Resistivite et Deffect Hall sur des Couches Minces de PbTe Realisees Par Evaporation Surs Vide Surdes des Substates Amorphes on Orientes. // C.r. Acad. Sci.1967.V.265.N 1.P.74-75.
8. Атакулов Ш.Б. Влияние свободной поверхности на термоэлектрические свойства плёнок  $n - \text{PbTe}$ . //Тез. Докл. II Всесоюзн. Семинара.