

К модели окисления поликристаллических слоев халькогенидов свинца в иодосодержащей среде

© Е.В. Мараева, В.А. Мошников, А.А. Петров, Ю.М. Таиров

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

E-mail: jenvmar@mail.ru

(Получена 19 ноября 2015 г. Принята к печати 25 ноября 2015 г.)

На основе экспериментальных результатов по изучению закономерностей формирования наноструктурированных слоев при диффузионном отжиге на ограненных монокристаллах халькогенидов свинца подтверждены модельные представления об управлении формированием оксидных оболочек в процессе окисления. Представлены данные о распределении элементного состава по глубине слоев на основе твердых растворов селенида свинца—селенида кадмия, полученные методом оже-спектроскопии.

1. Введение

Данное краткое сообщение является дополнением к статье [1], в которой исследовались процессы окисления поликристаллических слоев $Pb_{1-x}Cd_xSe$ в кислородосодержащей среде в присутствии и отсутствии иода. Основные модельные представления были основаны на экспериментальных результатах работы [2], согласно которой проникновение кислорода внутрь зерна халькогенида свинца необходимо для повышения эффективности фотолюминесценции. Наши более ранние работы (см., например, [3]) косвенно подтверждали выводы работы [2].

Согласно модели, зерна n -типа бинарного халькогенида свинца окисляются с поверхности с образованием оксида свинца, причем значение коэффициента диффузии свинца в растущем слое оксида значительно больше, чем коэффициент диффузии кислорода. Поэтому оксидный слой в основном растет снаружи. В процессе разрастания оксидного слоя возникают механические напряжения, что приводит к формированию границ между зернами под углом 120° [4], а также к образованию сетчатых структур. Вторым эффектом данного механизма роста является более затруднительное проникновение кислорода через оксид с возрастающей толщиной вглубь зерна. С течением времени на внутренней границе оксид свинца — зерно изменяется состав оксида, появляется прослойка оксиселенида.

Одно из положительных влияний иода, согласно предлагаемой модели [1], заключается в замедлении процессов роста оксидных фаз, так как иод активно взаимодействует с выходящими на поверхность атомами свинца с образованием легколетучих фаз — иодида свинца. Таким образом, отклонение от стехиометрии поверхностных слоев зерна, выраженное через концентрацию носителей заряда, должно стремиться от n -типа к собственному типу проводимости, а состав оксидной фазы должен стремиться к оксиселениту. Для простых твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xSe$ общие закономерности процессов окисления в присутствии и отсутствии иода должны сохраняться.

2. Эксперимент

Для проверки модели проводились исследования распределения элементного состава методом оже-спектроскопии. Результаты исследований приведены на рис. 1–4.

На рис. 1 представлены профили распределения элементов по зерну для исходного (не подвергнутого окислению) образца. Из рис. 1 видно, что слой является достаточно однородным по содержанию свинца, кадмия и селена.

Второй образец, подвергавшейся измерениям оже-спектроскопии (рис. 2), был активирован по традиционной методике без участия иода при температуре $420^\circ C$. Согласно интерпретации треугольника Гиббса [1], зерно, которое имеет n -тип электропроводности, должно покрываться слоем PbO . Видно, что на поверхности содержится свинец и кислород, т.е. образуется оксид свинца PbO . Кадмий, обладая небольшим коэффициентом диффузии, уходит из образца, либо сразу разлагается в паровой фазе. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют об однородном распределении Pb , Cd , Se по зернам. Видно, что на границе „подложка–слой“ присутствует кислород.

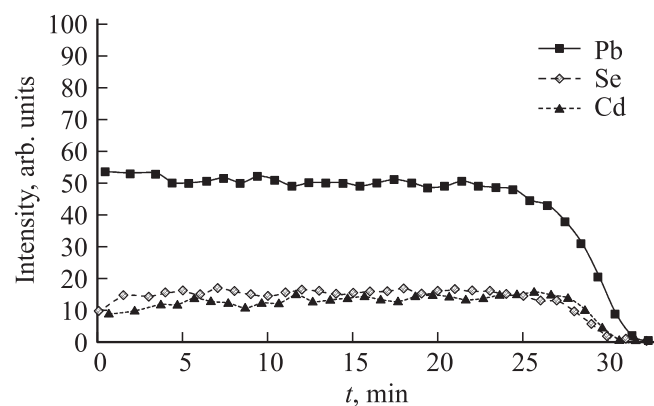


Рис. 1. Распределение элементов по глубине исходного (не подвергнутого окислению) слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$.

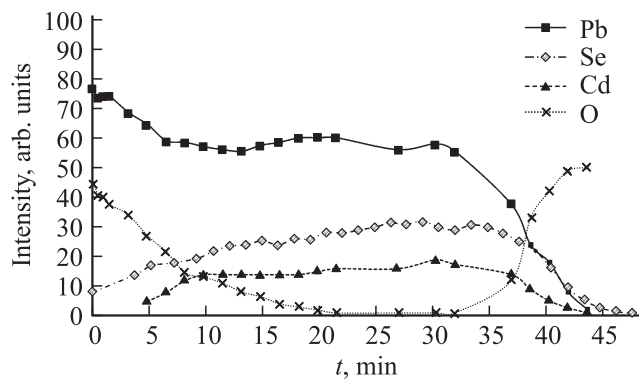


Рис. 2. Распределение элементов по глубине слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$, отожженного без участия иода при температуре $420^\circ C$.

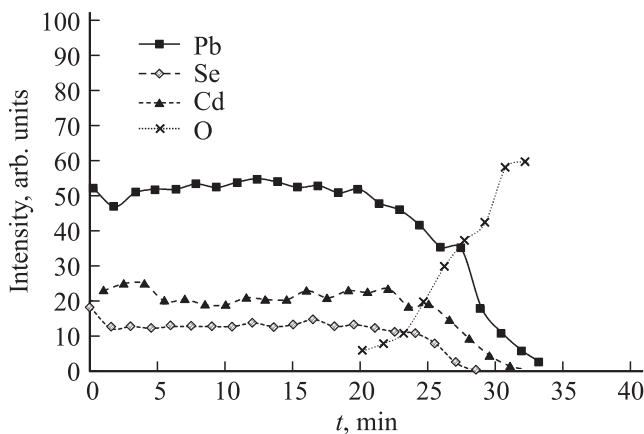


Рис. 3. Распределение элементов по глубине слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$, отожженного без участия иода при температуре $420^\circ C$, после снятия оксидных фаз.

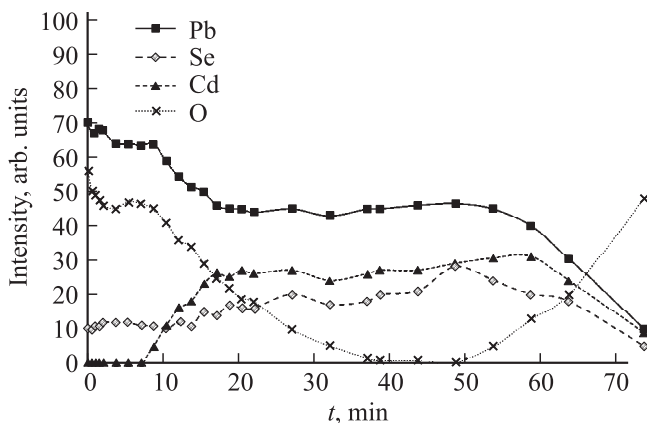


Рис. 4. Распределение элементов по глубине слоя $Pb_{1-x}Cd_xSe$, отожженного в присутствии паров кислорода и иода при температуре $420^\circ C$.

Линия распределения кислорода по глубине слоя может быть связана не с проникновением кислорода внутрь зерна, а с проникновением его вдоль стенок зерен. Чтобы разделить вклад в общую концентрацию кислорода различных механизмов проникновения кислорода в глубь слоя, мы произвели обработку образца в растворе трилона-Б. Трилон-Б селективно травит оксид, и поэтому будет вытравливать кислород не только с поверхности, но и между зернами.

На рис. 3 представлены профили распределения элементов по зерну для образца, активированного по традиционной методике без участия иода при температуре $420^\circ C$ и подвергнутого избирательному травлению в растворе трилона-Б. Как видно, после снятия оксида пленка остается однородной по всей глубине до границы „подложка–слой“.

На рис. 4. представлены профили распределения элементов по зерну для образца, активированного в присутствии паров кислорода и иода при температуре $420^\circ C$.

Как видно из рис. 4, отжиг в присутствии паров иода приводит к уменьшению содержания кадмия (образуется CdI_2 , который уходит в газовую фазу).

3. Заключение

Таким образом, по мнению авторов, полученные результаты подтверждают модель, изложенную в работе [1], а именно:

- при окислении зерна $PbSe$ ($Pb_{1-x}Cd_xSe$) происходит его наноструктурирование оксидными фазами;

- состав оксидных фаз существенно зависит от начального состава зерна, особенно от соотношения количества атомов в подрешетке металла и неметалла (отклонения от стехиометрии);

- при исходном n -типе электропроводности нелегированного зерна преимущественно растет слой оксида свинца, в случае стехиометрии „металл–неметалл“ рост оксидного слоя в основном происходит при образовании селенита свинца $PbSeO_3$;

- скорость диффузии атомов свинца через оксидный слой превышает скорость диффузии кислорода, поэтому оксид в основном растет на внешней оболочке, а внутри образуются пустоты;

- добавление иодидов свинца (иодидов кадмия) в исходную шихту увеличивает количество пустот (количество излучательных центров) и улучшает качество формирования нанокристаллов внутри оксидной оболочки;

- добавление иода в атмосферу отжига замедляет рост оксидного слоя и способствует проникновению кислорода в глубь зерна и возрастанию эффективности фотолюминесценции.

Работа поддержана в рамках соглашения № 14.584.21.0005.

Список литературы

- [1] Е.В. Мараева, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров. ФТП, **47**, 1431 (2013).
- [2] С.А. Олеск, А.Н. Пихтин, А.Э. Юнович. ФТП, **24**, 795 (1990).
- [3] А.Е. Гамарц, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. ФТП, **40**, 683 (2006).
- [4] О.А. Александрова, А.И. Максимов, В.А. Мошников, Д.Б. Чеснокова. *Халькогениды и оксиды элементов IV группы. Получение, исследование, применение* (СПб., Технолит, 2008).

Редактор А.Н. Смирнов

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

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

Saint-Petersburg State Electrotechnical University LETI
named after V.I. Ulianov (Lenin),
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The models for ruling over oxide cover formation during the annealing processes are confirmed. The model approximations are based on experimental results obtained by studies of nanostructured layers formation during the diffusion annealing. The data of elementary composition distribution in depth for layers based on lead selenide–cadmium selenide solid solutions obtained with Auger spectroscopy method are reported.