
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА И СЕЛЕНИТА СВИНЦА

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 2, *}, Т. В. Стоянова², Ю. В. Петров³, В. Ю. Михайловский³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,
Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

В работе обсуждается технология формирования фоторезистивных соединений на основе композита из селенида и селенита свинца, которые были сформированы путем окисления поликристаллических пленок n -PbSe. Механизм модификации поверхности пленок n -PbSe исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Merlin. Представлены результаты механизма окисления n -PbSe, вместе с их более ранними публикациями, исследована их согласованность между собой. Предложена теоретическая модель (гипотеза) потенциального профиля фоточувствительного гетероперехода, в которой каждый кристалл пленки n -PbSe во время окисления в атмосфере сухого воздуха образует на поверхности сплошную оболочку p -PbSeO₃. В данной работе рассмотрена гипотеза о структурной модели фоточувствительного гетероперехода, предложенная другими авторами, на основании механизма окисления, предложенного нами, практически подтверждена в настоящей работе.

Ключевые слова: полупроводниковые пленки, фотопроводимость, селенид свинца, селенит свинца, двухфазный композит, ультрафиолет, оптическое излучение, источник ионов Ga⁺

DOI: 10.31857/S0132665122600923, EDN: EKGONU

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, чувствительные к ультрафиолетовому (УФ) излучению, находятся под пристальным вниманием из-за растущей потребности промышленности, медицины, экологии и других сфер деятельности человека в полупроводниковых фотодетекторах для УФ спектра [1–4].

Длинноволновая граница идеального фотодетектора для УФ спектральной области должна соответствовать значению $\lambda = 380$ нм, т.е. коэффициент поглощения света в исходном полупроводнике должен быть как можно меньшим при $\lambda > 380$ нм и как можно большим при $\lambda < 380$ нм [5]. Ведущие научные центры активно работают над разработкой полупроводниковых УФ-светодиодов (СД) и фотодиодов (ФД) на основе наногетероструктур AlGaIn с длиной волны излучения от 210 нм [6, 7]. Для производства УФ фотодетекторов также используются соединения III–V (GaP, GaN, AlN, SiC и

т.д.), соединения II–VI цинковые халькогениды, кадмиевые халькогениды, ZnO и алмаз [1–13]. Особый интерес представляют материалы, которые не проявляют чувствительности в видимом диапазоне, но могут проявлять ее в УФ диапазоне.

Цель настоящего исследования изучение механизма окисления поликристаллической пленки n -PbSe в атмосфере воздуха и получение композита со сплошной оболочкой p -PbSeO₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения более полной картины, связанной с механизмом окисления поликристаллической пленки PbSe в атмосфере воздуха, в качестве исходных материалов для дальнейших исследований были использованы неокисленные образцы n -типа PbSe, тип проводимости которых был обусловлен собственными дефектами. Образцы исследовали в виде порошка и пленок, полученных в сходных технологических условиях. Проведенные ранее комплексные исследования по изучению механизма окисления на порошках и поликристаллических пленках показали одинаковый механизм окисления частиц [15, 16].

Пленки n -PbSe толщиной 1–2 мкм были получены путем термического распыления спрессованной из порошка таблетки PbSe, диаметром 6 мм и высотой 3 мм, на стеклянных подложках в вакууме.

Все порошки n -PbSe были приготовлены из объемного слитка синтезированного материала стехиометрического состава путем измельчения в агатовой ступке. Размер зерен порошка был равен 0.5–12 мкм.

Последующее окисление пленок и порошков n -PbSe на воздухе происходило в муфельной электрической печи при температуре 500°C.

Морфология отдельных частиц и пленок n -PbSe, как исходных, так и окисленных, были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Zeiss Merlin. Исследование состава образцов было выполнено методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с помощью приставки Oxford Instruments INCAX-Act установленной на СЭМ Zeiss Merlin. При проведении исследований как состава, так и морфологии, величина ускоряющего напряжения составляла 10 кВ.

Был использован сканирующий электронный микроскоп (ФИП-СЭМ) Zeiss Auriga с жидкометаллическим источником ионов галлия [17]. Ток ионного пучка составлял величину от 600 пА для этапов быстрого травления, и 20 пА – для полировки поверхности полученных срезов.

ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показана микрофотография поверхности исходной пленки n -PbSe. Видно, что поверхность состоит из отдельных близко расположенных кристаллов кубической формы типичной для PbSe. Размеры кристаллов варьируются в диапазоне 150–200 нм.

На рис. 1б показана микрофотография поверхности пленки n -PbSe, окисленной при температуре 500°C в течение 30 мин. В работах [15, 16, 18] показано, что в приповерхностной области во время процесса окисления каждые два атома Pb и Se присоединяют к себе три атома кислорода, образуя соединение PbSeO₃ на поверхности (оболочке) кристалла PbSe (ядра).

Можно заметить, что поверхность пленки после термообработки в атмосфере воздуха не содержит кристаллы кубической сингонии, но наблюдаются кристаллы другой

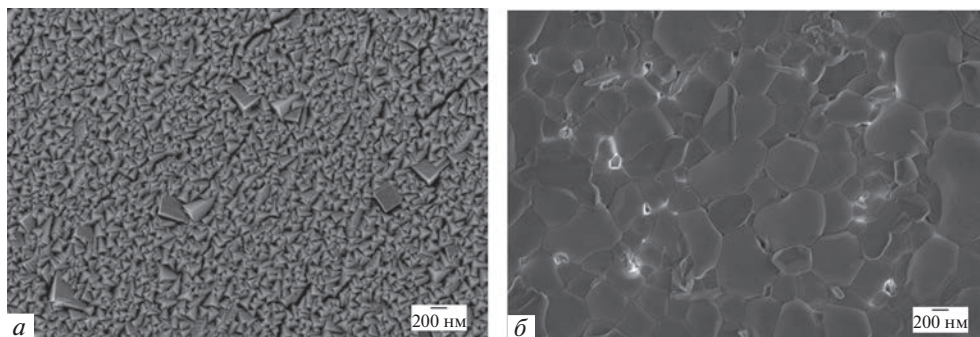


Рис. 1. Морфология поверхностей исходной (а) и окисленной (б) пленок *n*-PbSe.

формы. Кристаллы имеют случайную ориентацию, их размер в процессе окисления увеличился в 2–3 раза по сравнению с кристаллами на поверхности исходной пленки (рис. 1а) и имеет диапазон изменения 250–500 нм, что может являться свидетельством окисления пленки по сравнению с исходной.

На рис. 2а и б представлены спектры рентгеновского излучения по данным микроанализа в указанных областях исходной (Спектр 1) и окисленных (Спектр 2) пленок *n*-PbSe. Из результатов, приведенных на рис. 2а, следует, что в указанной области пленка содержит преимущественно атомы Pb и Se с небольшим содержанием следов атомов O.

Экспресс-анализ элементного содержания выбранной области (Спектр 1) исходной пленки *n*-PbSe показал следующие значения: $43 \pm 4\%$ Pb, $44 \pm 5\%$ Se, $10 \pm 6\%$ O. На рис. 2б показаны результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности окисленной пленки (Спектр 2), которые указывают, что в выбранной области содержатся атомы свинца, селена и кислорода. Эти атомы в пределах экспериментальной точности измерений соответствуют химической формуле селенита свинца (PbSeO_3) соответственно: $22 \pm 4\%$ Pb, $21 \pm 4\%$ Se, $60 \pm 15\%$ O (для Спектра 2).

Чтобы подробнее изучить механизм окисления *n*-PbSe, а также экспериментально подтвердить предложенную другими авторами [14, 19] теоретическую модель потенциального профиля фоточувствительного гетероперехода, в которой процесс окисления объяснен с помощью ссылки на предыдущую работу авторов настоящей статьи [15], в работе также исследованы отдельные частицы порошка *n*-PbSe как в исходном, так и в окисленном состоянии.

Исследование проводили методом ФИП (фокусируемый ионный пучок) микроскопии [17], при котором вначале осуществлялось послойное стравливание нанометровых слоев материала с поверхности для того, чтобы на поперечном срезе исследовать как морфологию, так и элементный состав исходных и окисленных частиц.

На рис. 3а–в представлены срезы фрагментов зерен исходной пленки *n*-PbSe, а на рис. 3г–е, окисленные в сухом воздухе при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Режим прецизионного травления образца осуществляли ускоренным до значения энергий 1–30 кэВ пучком ионов галлия.

При этом режим высоких ускоряющих напряжений использовали для быстрого и прецизионного травления образца, а режим низких ускоряющих напряжений использовали для полировки и очистки поверхности после травления.

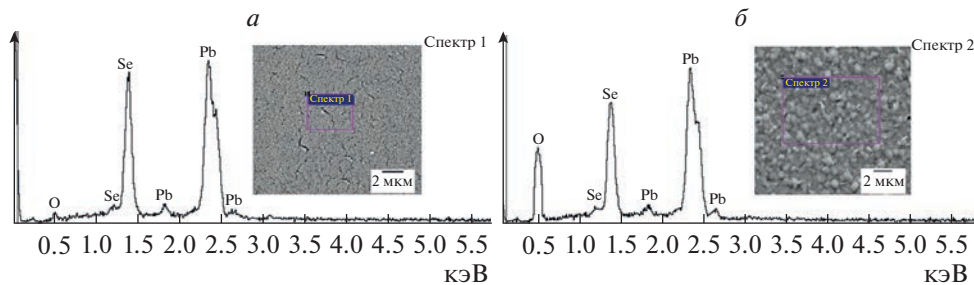


Рис. 2. Элементный состав поверхностей исходной (а) и окисленной (б) пленок n -PbSe.

На рис. 4 представлен поперечный разрез окисленной при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10 мин частицы n -PbSe, полученный послойным травлением слоев ионами Ga^+ . На срезе наблюдается контраст, позволяющий предположить, что состав приповерхностного слоя-оболочки отличается от состава ядра частицы.

На рис. 5а–в, представлены спектры рентгеновского излучения по данным микроанализа в указанных точках, расположенных в середине частицы (Спектр 1), внутри оболочки (Спектр 2) и на поверхности частицы (Спектр 3). Из результатов, приведенных на рис. 5а, следует, что внутри оболочки в указанной области частица содержит преимущественно атомы Pb и Se с небольшим содержанием следов атомов O.

Экспресс-анализ элементного содержания выбранной области (Спектр 1) окисленной пленки n -PbSe (рис. 5а) показал следующие значения: $44 \pm 4\%$ Pb, $45 \pm 5\%$ Se, $10 \pm 6\%$ O. На рис. 5б и в показаны результаты рентгеновского спектрального микроанализа внутри оболочки (Спектр 2) и на поверхности частицы (Спектр 3), которые указывают, что внутри оболочки и на поверхности частицы содержатся атомы свинца, селена и кислорода.

Эти атомы в пределах экспериментальной точности измерений соответствуют химической формуле селенита свинца (PbSeO_3) соответственно: $21 \pm 4\%$ Pb, $22 \pm 4\%$ Se, $61 \pm 15\%$ O (для Спектра 2); $20 \pm 4\%$ Pb, $20 \pm 4\%$ Se, $58 \pm 15\%$ O (для Спектра 3).

В настоящей работе на основании рентгеновского микроанализа показано, что все зерна исходных образцов в виде порошка и поликристаллических пленок, состоящие из кристаллов n -типа PbSe, после термического окисления содержат оболочку из PbSeO_3 , толщина которой может увеличиваться с увеличением времени термообработки.

Результаты работ Хамфри и др. [20–22] свидетельствуют о том, что при термообработке образцов n -PbSe кислородом, серой, селеном и галогенами, они все действуют на материал как акцепторная примесь, вызывая превращение проводимости n -типа в проводимость p -типа. Это приводит к возникновению центров чувствительности для дырочной проводимости (эти центры легко захватывают электроны и характеризуются малой вероятностью последующего захвата дырок) [21].

В другой работе [23] сообщается, что пленки PbSe, окисляясь при температуре 200°C , увеличивали светочувствительность. Максимальная светочувствительность была получена в слабо легированной области p -типа. В этой области время реакции пленки составляло около 200 мкс при температуре жидкого азота. С другой стороны, в области p -типа было замечено после выключения света длительное восстановление фототока.

Этот феномен замедления скорости реакции может быть вызван глубокими ловушками для электронов, возбужденных оптически в p -типе пленки, которые обнаружи-

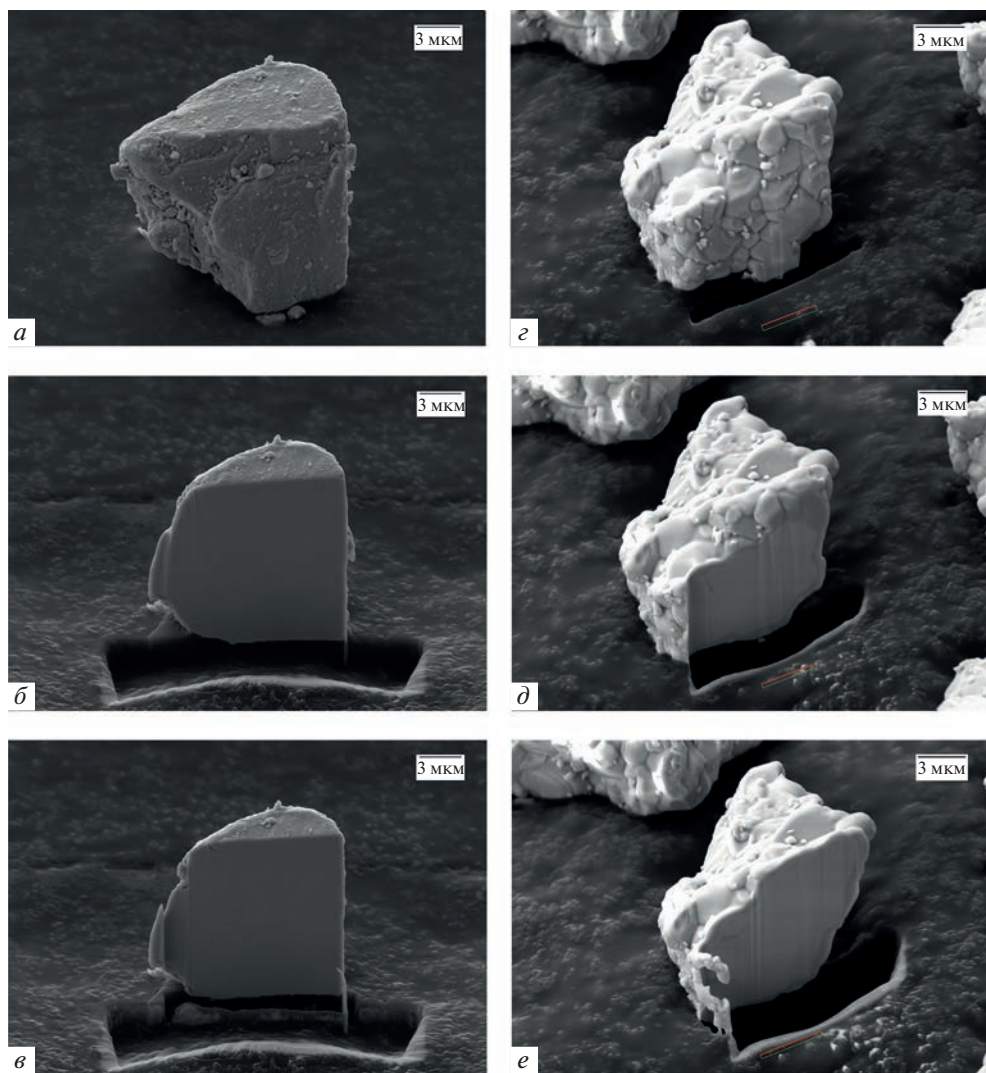


Рис. 3. Микрофотографии послойно стравленных слоев ионами Ga^+ исходной (а, б, в) и окисленной (г, д, е) частиц $n\text{-PbSe}$.

ваются путем измерения термически стимулированного тока. Глубина ловушек составляла около 0.15 эВ ниже дна зоны проводимости.

Область гомогенности для PbSe [24, 25], распространяется почти симметрично и соединение PbSe кристаллизуется со значительными отклонениями от стехиометрии. Собственные дефекты (преимущественно вакансии, хотя не исключаются дефекты по Френкелю) электрически активны. Равновесные концентрации вакансий в подрешетке свинца (акцепторов) и подрешетке селена (доноров) обычно варьируются в диапазоне $10^{18}\text{--}10^{20}\text{ см}^{-3}$. Концентрацию носителей заряда до уровня $10^{16}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-3}$ можно снизить различными технологическими приемами.

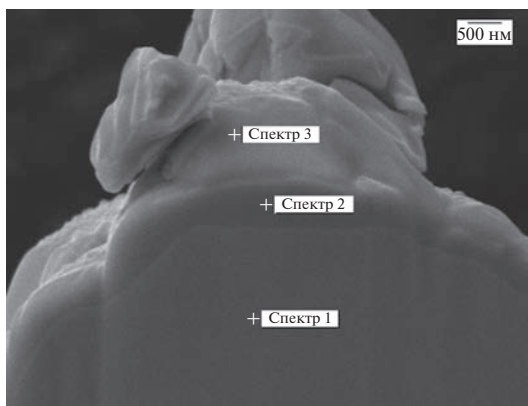


Рис. 4. Микрофотография стравленной ионами Ga^+ окисленной частицы $n\text{-PbSe}$, с указанием мест, где произведен элементный анализ.

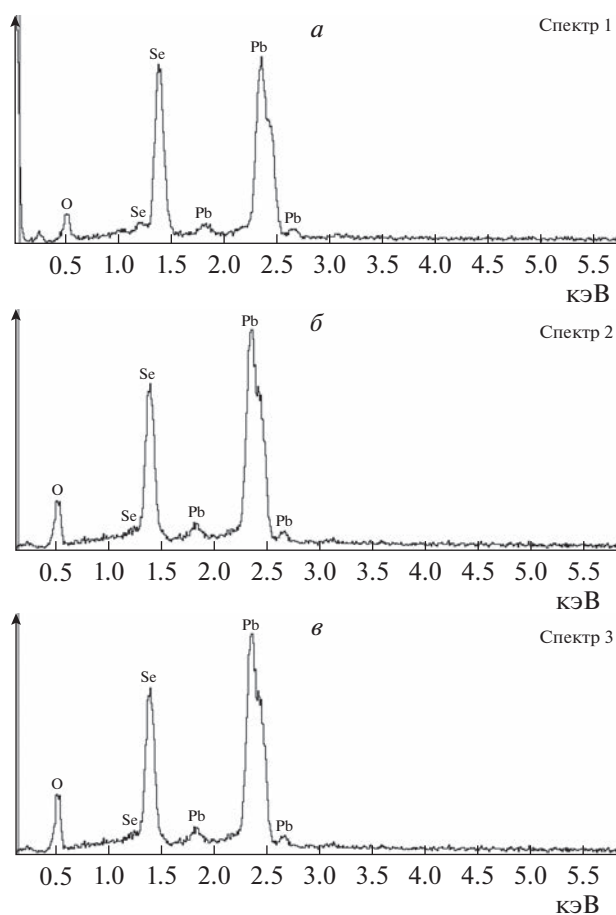


Рис. 5. Элементный состав окисленной частицы в точках в середине частицы (Спектр 1), внутри оболочки (Спектр 2) и на поверхности частицы (Спектр 3).

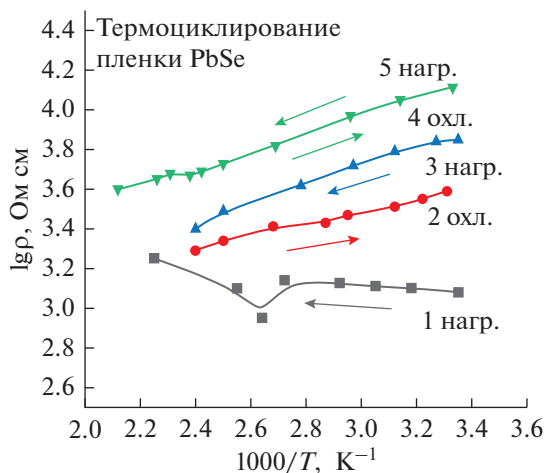


Рис. 6. Зависимость сопротивления на постоянном токе сопротивления пленки от температуры *n*-PbSe в атмосфере сухого воздуха [15, 16].

На рис. 6 согласно данным [15, 16] представлена зависимость электрического сопротивления пленки *n*-PbSe от температуры в атмосфере воздуха на постоянном токе. На начальной стадии нагревания (1 нагр., рис. 6) сопротивление пленки плавно возрастает в связи с тем, что акцепторные примеси кислорода являются ловушками для электронов в *n*-PbSe. При температуре 378 ± 25 К у пленки появился аномальный скачок сопротивления, который, по всей видимости, связан с наличием фазового перехода. При 443 К выключали печь и пленку исследовали при охлаждении до комнатной температуры (2 охл., рис. 6).

Характер зависимости сопротивления от температуры может объясняться как компенсацией доноров за счет акцепторной примеси кислорода по объему частиц, так и возникновением барьеров на границах отдельных частиц в результате инверсии типа проводимости вблизи поверхности, которая описана в работе [19]. Такое объяснение не учитывает образование PbSeO_3 , так что может быть справедливым только в начале процесса термообработки.

При повторном нагревании поликристаллической пленки (3 нагр., рис. 6) до 473 К происходит дополнительное увеличение сопротивления, связанное с появлением окисленной фазы на поверхности пленки и на границах зерен. Значение угла наклона, связанного с энергией активации увеличивается. Последующие процессы охлаждения пленки (4 охл., рис. 6) и нагревания (5 нагр., рис. 6) показали, что наклон зависимостей сопротивления от температуры практически не меняется, как и само значение сопротивления. На заключительной стадии термообработки для пленки в атмосфере сухого воздуха в указанном температурном диапазоне дальнейшее окисление практически отсутствует.

Согласно нашим предположениям, слой PbSeO_3 , образовавшийся на границах зерен PbSe в результате окисления, играет роль потенциального барьера, ограничивающего проводимость. Ширина запрещенной зоны PbSeO_3 порядка 3 эВ, что на порядок больше, чем в PbSe (рис. 7).

На основании построенных диаграмм, наиболее вероятным механизмом может являться переход дырок из широкозонного материала в узкозонный, поскольку пере-

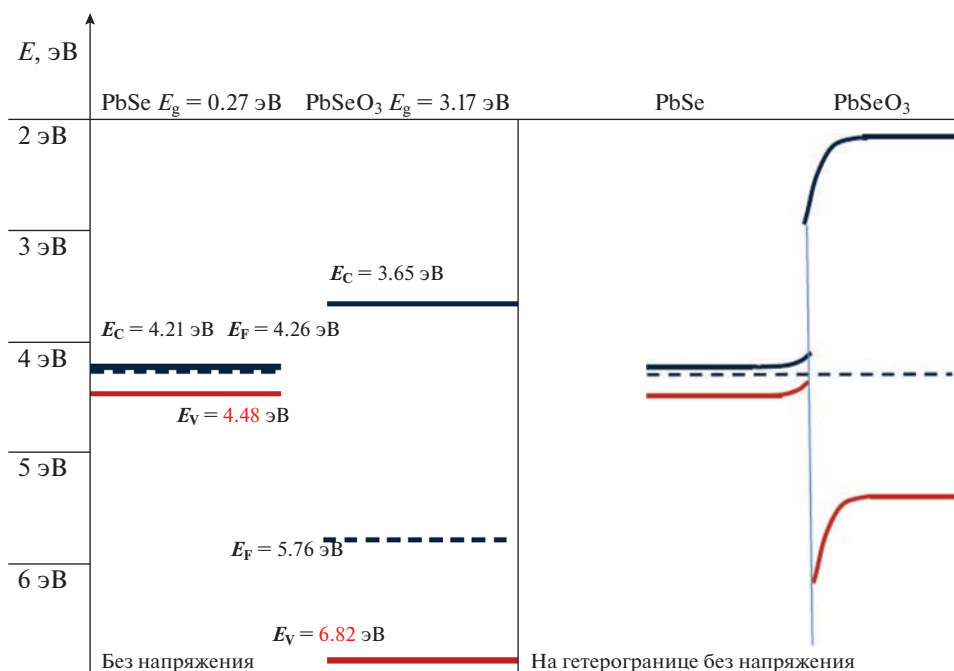


Рис. 7. Схемы энергетических зон, построенные на основании данных работ [14–19].

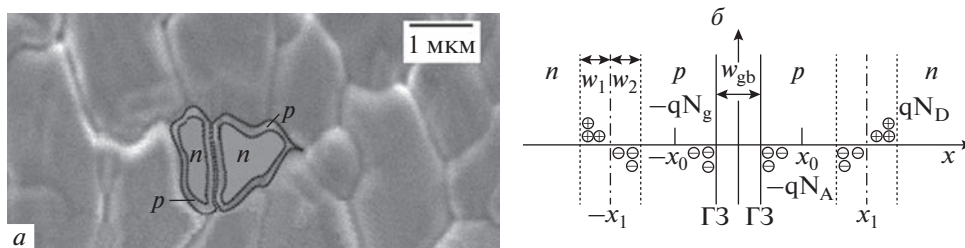


Рис. 8. Гипотеза образования оболочки p -PbSeO₃ на поверхности кристаллов n -PbSe (а) и формирование двойных гетеропереходов, в которых узкозонные зерна n -PbSe заключены в двойные широкозонные оболочки p -PbSeO₃ [14, 19].

ход электронов в широкозонный материал требует большей энергии активации, а их концентрация у границ снижена из-за акцепторной роли кислорода. Вероятнее всего в поликристаллических пленках каждый кристалл пленки n -PbSe во время окисления образует на своей поверхности сплошную оболочку p -PbSeO₃. Предложенная авторами [14, 19] на основании механизма окисления [15, 16, 18] теоретическая модель фото-чувствительного гетероперехода (см. рис. 8а и б), в которых узкозонные зерна n -PbSe заключены в двойные широкозонные оболочки p -PbSeO₃ из-за термической диффузии O₂ на границе зерна n -PbSe, практически подтверждается в настоящей работе.

Необходимо отметить, что впервые состоятельность теоретической модели, высказанной в работах [14, 19] экспериментально подтверждена в работе [26], где также показано, что пленочные структуры на основе композита селенида свинца и селенита свинца показывают высокую фоточувствительность для компонента PbSeO_3 в ближней УФ области ($\lambda_{\text{тр (УФ)}} = 0.39$ мкм), могут ее показывать в средней инфракрасной (ИК) области спектра для компонента PbSe ($\lambda_{\text{тр (ИК)}} = 4.52$ мкм), но не в видимом диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые практические результаты исследования окисления поликристаллических пленок PbSe . Каждый кристалл n - PbSe во время окисления образует на поверхности сплошную оболочку p - PbSeO_3 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razeghi M., Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 10. P. 7433–7473.
2. Zou Y., Zhang Y., Hu Y., Gu H. Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review // Sensors. 2018. V. 18. № 7. P. 1–25.
3. Jia L., Zheng W., Huang F. Vacuum-ultraviolet photodetectors // PhotoniX. 2020. P. 1–25.
4. Liao M. Progress in semiconductor diamond photodetectors and MEMS sensors // Functional Diamond. 2021. V. 1. № 1. P. 29–46.
5. Blank T.V., Gol'dberg Yu. Semiconductor photoelectric converters for the ultraviolet region of the spectrum // Semiconductors. 2003. V. 37. P. 999–1030.
6. Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres // Nature. 2006. V. 441. P. 325–328.
7. Shur M.S., Zukauskas A. UV Solid-State Light Emitters and Detectors // Proc. NATO ARW. Series II. V. 144. Ed. by Kluwer, Dordrecht, 2004. 308 p.
8. Guo F., Yang B., Yuan Y., Xiao Z., Dong Q., Bi Y., Huang J. A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection // Nature Nanotechnology. 2012. V. 7. № 12. P. 798–802.
9. Sang L., Liao M., Sumiya M. Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures // Sensors. 2013. V. 13. P. 10482–10518.
10. Soci C., Zhang A., Xiang B., Dayeh S.A., Aplin D.P.R., Park J., Bao X.Y., Lo Y.H., Wang D. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1003–1009.
11. Kind B.H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 158–160.
12. Ji L.W., Peng S.M., Su Y.K., Young S.J., Wu C.Z., Cheng W.B. Ultraviolet photodetectors based on selectively grown ZnO nanorod arrays // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. Iss. 20. P. 1–3.
13. Yan F., Xin X., Aslam S., Zhao Y., Franz D., Zhao J.H., Weiner M. 4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity // IEEE Journal of quantum electronics. 2004. V. 40. № 9. P. 1315–1320.
14. Bi G., Zhao F., Ma J., Mukherjee S., Li D., Shi Z. Modeling of the Potential Profile for the Annealed Polycrystalline PbSe Film // PIERS Online. 2009. V. 5. № 1.
15. Попов В.П., Тихонов П.А., Томаев В.В. Исследование механизмов окисления на поверхности полупроводниковых структур селенида свинца // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 5. С. 686–694.15.
16. Tomaev V.V., Miroshkin V.P., Gar'kin L.N., Tikhonov P.A. Dielectric properties and phase transition in the $\text{PbSe} + \text{PbSeO}_3$ composite material // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. № 6. P. 812–819.16.
17. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. Introduction to Focused Ion Beams. Instrumentation, Theory, Techniques and Practice // Springer New York, ISBN 978-0-387-23116-7.17.

18. *Tomaev V.V., Makarov L.L., Tikhonov P.A., Solomennikov A.A.* Oxidation of Lead Selenide // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. № 4. P. 349–355.
19. *Dashevsky Z., Kasiyan V., Radovsky G., Shufer E., Auslender M.* Mid-infrared photoluminescence of PbSe film structures up to room temperature // *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*. 2008. V. 7142. № 11. 14 p.
20. *Бьюб Р.* Фотопроводимость твердых тел. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962. 560 с.
21. *Humphrey J.N., Scanlon W.W.* Photoconductivity in Lead Selenide. *Experimental // Phys. Rev.* 1957. V. 105. № 1. P. 469–475. 22. 22.
22. *Humphrey J.N., Petritz R.L.* Photoconductivity of Lead Selenide: Theory of the Mechanism of Sensitization // *Phys. Rev.*, 1957. V. 105. № 6. P. 1736–1739.
23. *Yasuoka Y., Wada M.* Thermally Stimulated Current of Vacuum Deposited PbSe Films // *Japanese Journal of Applied Physics*. V. 13. № 11. P. 1797–1803.
24. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скудниова Е.В., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. 176 с.
25. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
26. *Tomaev V.V., Egorov S.V., Stoyanova T.V.* Investigation into the Photosensitivity of a Composite from Lead Selenide and Selenite in UV Region of Spectrum // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. V. 40. № 2. P. 208–214.