

С.В. Фадєєв¹, М.М. Берченко^{1;2}

Порівняльний аналіз утворення кристалічних фаз при термічному оксидуванні халькогенідів свинцю

¹Національний університет "Львівська політехніка", вул.С.Бандери 12, Львів, 79013, Україна, e-mail: faduev.serzh@ukr.net

²Жешувський університет, Польща.

Для проведення порівняльного аналізу утворення кристалічних фаз при термічному оксидуванні халькогенідів свинцю (PbTe і PbSe) було побудовано діаграми фазових рівноваг систем: Pb–Te–O та Pb–Se–O, застосовуючи метод діаграм фазових рівноваг. Експериментальні дослідження проведено методом рентгенівської дифракції. Основними сполуками, що утворюються на початкових етапах термічного оксидування PbTe є плумботелурит –PbTeO₃ (α-фаза) і PbTeO₃ (тетрагональний), а при оксидуванні PbSe – молібдоменіт – PbSeO₃ (моноклінний).

Ключові слова – IV-VI напівпровідникові сполуки, діаграми фазової рівноваги, оксидування, рентгенівська дифракція.

Стаття постуила до редакції 24.08.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Халькогеніди свинцю широко використовуються в електроніці. Так, PbSe та PbTe застосовуються для виготовлення фоторезисторів, термоелементів напівпровідникових термоелектричних генераторів, для створення лазерів.

Незважаючи на тривалу історію дослідження халькогенідів свинцю та їх застосування, процеси окислення A^{IV}B^{VI} не є до кінця зрозумілими. Як було відзначено багатьма авторами [1 - 5], окислення PbSe та PbTe є досить складним процесом, це пов'язано з тим, що в Pb-Se(Te)-O системах існує велика кількість кисневмісних сполук, поява яких залежить від багатьох факторів. В той же час вивчення процесу

взаємодії напівпровідника з киснем повітря має велике значення для підвищення стабільності електричних параметрів приладів при їх збереженні та експлуатації.

Метою даної роботи є вивчення динаміки та порівняльний аналіз утворення кристалічних фаз при термічному оксидуванні на повітрі халькогенідів свинцю.

I. Побудова діаграм Pb–Te–O і Pb–Se–O

За допомогою метода діаграм фазових рівноваг [5, 6] побудовано уточнені діаграми фазових рівноваг потрійних систем: Pb–Te–O та Pb–Se–O [7, 8].

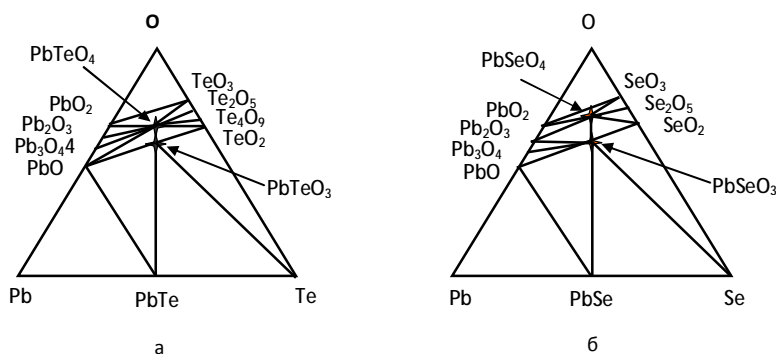


Рис. 1. Діаграми фазових рівноваг систем: а – Pb–Te–O, б – Pb–Se–O.

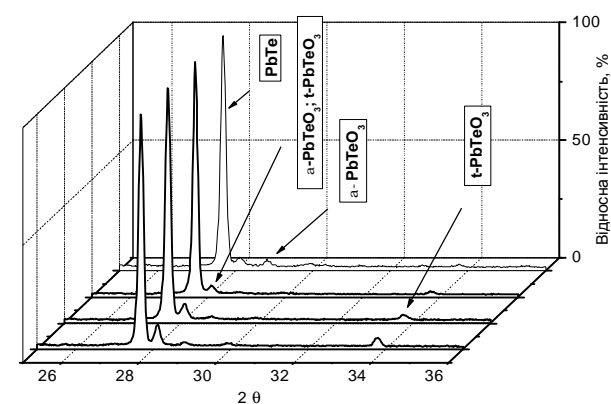
Розглядали наступні валентності елементів : Pb – +2; +4, Te та Se – +4; +6. При побудові діаграм було розглянуто 17 фаз сполук та чотири елементи. Припускаємо, що взаємодії відбувалися лише між чистими фазами, тобто взаємною розчинністю фаз у твердому стані нехтуємо. Стабільність ліній визначали розраховуючи зміну енергії Гіббса реакції. Якщо ця зміна є від'ємною така реакція може відбуватися, якщо додатна, така реакція неможлива. Для розрахунку значення термодинамічних даних брали з [9]. Діаграми фазових рівноваг систем Pb–Te–O та Pb–Se–O надано на рис. 1.

II. Експеримент

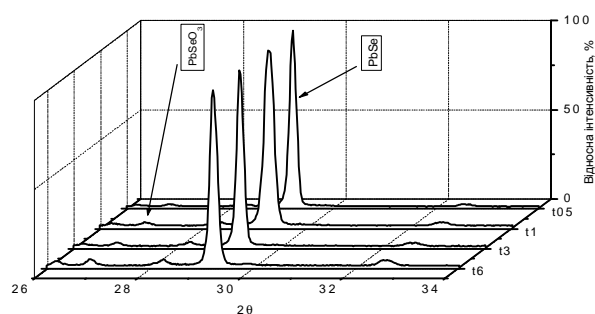
Для дослідження були взяті полікристалічні зразки, які отримували шляхом перетерання монокристалів в агатовій ступці, з подальшим просіюванням порошку через сітку з розміром комірки 40 мкм. Оксидування проводили на повітрі при температурі 400 °С у печі (Електропечь СУОЛ–044/12–М2–У42), при постійному контролі температури (термопара хромель – алюмель постійно знаходилася в зоні оксидування зразка). Температура відпалу 400 °С була вибрана з наступних міркувань: якщо взяти температуру близьку до температури

плавлення, ми можемо отримати поліморфні перетворення, або швидке розкладання сполук, що можуть утворитися на початкових етапах оксидування, а якщо взяти низьку температуру, то оксидування халькогенідів свинцю може початися через досить тривалий час відпалу. Зразки досліджували методом рентгенівської дифракції, застосовуючи рентгенівський дифрактометр ДРОН–3М. Юстування апарату проведено за схемою Бреґга – Брентано. Порошок наносили на стандартну кювету за допомогою спирту. Знімання дифрактограм проводили в наступному режимі: інтервал сканування 10 - 143°; крок переміщення в інтервалі – 0,04°; час експозиції – 3 сек. Для ідентифікації кристалічних фаз на дифрактограмах застосовували міжнародну картотеку порошкових дифракційних даних – PDF. Оцінка кількісного вмісту фаз та розрахунок параметрів елементарної комірки проводили за допомогою пакету програм – CSD. Структурні дані для розрахунків було взято з міжнародної картотеки структурних даних – ICSD.

За результатами досліджень методом рентгенівської дифракції встановлено, що на початкових етапах оксидування телуриду свинцю на повітрі утворюються дві кристалічні фази PbTeO₃ : орторомбічна (α-фаза) та тетрагональна, про це свідчить наявність характерних, цим сполукам,



а)



б)

Рис. 2. Дифрактограми полікристалічних зразків: а-для PbTe; б- для PbSe.

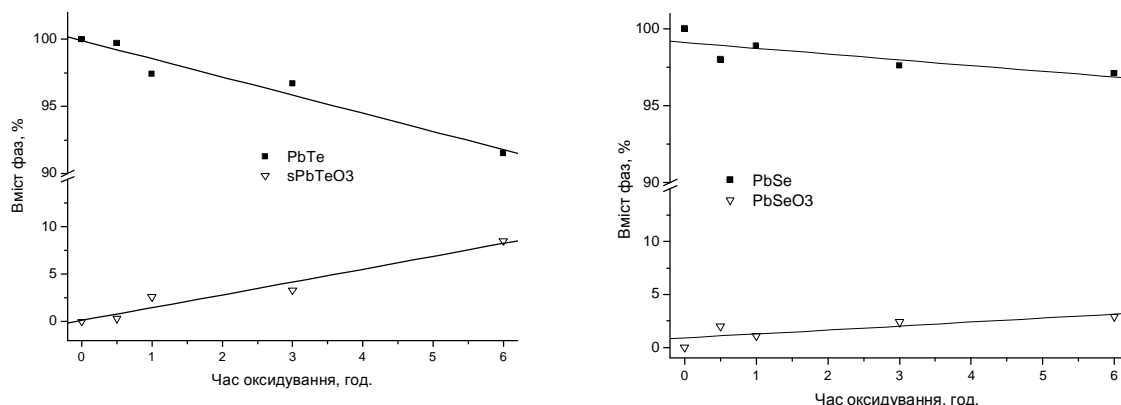


Рис. 3. Утворення кристалічних фаз при оксидуванні халькогенідів свинцю.

рефлексів на дифрактограмі. При подальшому оксидуванні кількість тетрагонального PbTeO_3 збільшується, а кількість орторомбічного PbTeO_3 та PbTe зменшується. Зменшення кількості орторомбічного PbTeO_3 можна пояснити тим, що відбувається частковий фазовий перехід орторомбічного PbTeO_3 у тетрагональний. На початкових етапах оксидування селеніду свинцю утворюється моноклінний PbSeO_3 і при подальшому оксидуванні його кількість збільшується, а кількість PbSe зменшується. Для наочності процесу оксидування халькогенідів свинцю на рис. 2 приведено дифрактограми полікристалічних зразків, які були отримані за допомогою рентгенівського дифрактометра. Результати утворення оксиду надано на рис. 3. При проведенні аналізу результатів рентгенофазового дослідження вихідних зразків, та зразків, що були термічно окисдовані встановлено, що одночасно з утворенням оксиду відбувається покращення (вдосконалення) кристалічної структури селеніду свинцю. Про це свідчать: покращення розділення k_α дублету дифрагованого рентгенівського випромінювання на більших кутах та зменшення напівширини характерних селеніду свинцю рефлексів на дифрактограмах. Якщо дефекти Шоттки та дефекти Френкеля переважають в PbSe , тоді можуть існувати вакансії атомів свинцю та атоми свинцю в міжвузлях [10]. Враховуючі сказане вище, можна припустити що одною з причин вдосконалення кристалічної структури при термічному оксидуванні селеніду свинцю є зменшення концентрації дефектів за рахунок заповнення атомами міжвузля вакансій свинцю. Можна припустити, що при термічному оксидуванні телуриду свинцю відбувається такий самий процес (тенденція вдосконалення кристалічної структури PbTe під шаром оксиду аналогічна).

III. Дискусія

1. На початкових етапах оксидування телуриду свинцю на повітрі утворюється орторомбічний PbTeO_3 (α -фаза). Далі відбувається частковий фазовий перехід орторомбічного PbTeO_3 у тетрагональний. Застосовуючи рентгенофазовий аналіз для дослідження процесів окислення телуриду свинцю авторами [11] при температурі 370°C були визначені наступні кристалічні фази: PbTe і сліди Pb_2O_3 , а при 430°C з'являється незначна кількість Pb_2O_3 , PbO_2 та $\alpha\text{-PbTeO}_3$. Нам не вдалося виявити появи цих оксидів свинцю, але $\alpha\text{-PbTeO}_3$ в наших дослідженнях з'являється при 400°C . Цю різницю в експериментах можна пояснити тим, що автори [11] проводили нагрів від 300 до 580°C зі швидкістю 10°C за хвилину, а ми досліджували процеси окислення халькогенідів свинцю при постійній температурі – 400°C , змінюючи час відпалу.

2. На початкових етапах оксидування селеніду свинцю утворюється моноклінний PbSeO_3 .

3. Висновки, що до фазоутворення при оксидуванні халькогенідів свинцю добре узгоджуються з діаграмами фазових рівноваг систем: Pb-Te-O та Pb-Se-O , але наявність фазового переходу при оксидуванні телуриду свинцю за допомогою метода діаграм фазових рівноваг передбачити не можливо.

4. При термічному оксидуванні відбувається вдосконалення кристалічної структури халькогенідів свинцю під оксидним шаром.

5. Цікаво відзначити, що склад оксиду, так і швидкість наростання оксидного шару, детально вивчена нами для PbTe і PbSe, добре корелює з реакційною здатністю цих сполук при взаємодії з молекулярним киснем, оціненої для кімнатної температури на основі квантово-хімічного моделювання [12]. По-перше, те що для кімнатної температури кінцевими продуктами взаємодії для

обох сполук є простий потрійний оксид PbXO₃ та по-друге, що реакційна здатність зростає в ряду PbS < PbSe < PbTe < SnTe, що веде до того, що швидкість наростання оксидного шару є більшою для PbTe ніж для PbSe, що нами спостерігалось експериментально як збільшення процентного складу оксидної фази.

- [1] D.M. Freïk, B.S. Dzundza, Ju.V. Klanichka, V.V. Bachuk, Ja.S. Javors'kij. *Physics and Chemistry of Solid State* 2(3), 289 (2011).
- [2] D.M. Freïk, V.V. Prokopiv, M.O. Galushhak, M.V. Pic, G.D. Mateïk. *Kristalohimija i termodinamika atomnih defektiv u spolukah AIVBVI („Plaj”*, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [3] V.P. Popov, P.A. Tikhonov, and V.V. Tomaev. *Glass Physics and Chemistry* 29(5), 494 (2003).
- [4] N.V. Golubchenko, V.A. Moshnikov, and D.B. Chesnokova. *Glass Physics and Chemistry* 32(3), 337 (2006).
- [5] C. D. Thurmond, G.P. Schwartz, G. W. Kammlott and B. Schwartz. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1336 (1970).
- [6] D.R. Rhiger, R.E. Kvaas. *J.Vac.Sci.Technol. A1*, 1712 (1983).
- [7] M.M. Berchenko, S.V. Fadeev, O.Ju. Nikiforov. *Visnik NU”L'viv's'ka politehnika”*, *Elektronika* 681, 61 (2010).
- [8] Ju.V. Medvedev, N.N. Berchenko., Ju.P. Kostikov i dr. *Neorganicheskie materialy* 1(23), 108 (1987).
- [9] V.P. Glushko. *Termicheskie konstanty veshhestv. Vip. II-VII*, (1966-1974).
- [10] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova. *Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij AIVBVI* (Nauka, Moskva, 1975).
- [11] Takeo Hattori, Yasuhiko Iwadata and Tatsunori Sato. *Journal of materials science letters* 8(10), 1174, DOI: 10.1007/BF01730061.
- [12] L.V. Jashina. *Vzaimodejstvie hal'kogenidov germanija, olova i svinca v tverdogaznyh reakcijah i v reakcijah «tverdoe-gaz. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni doktora himicheskikh nauk* (MGU, Moskva, 2008).

S.V. Fadeyev¹, N.N. Berchenko^{1,2}

Comparative Analysis of Lead Chalcogenides Under Thermal Oxidation

¹ *Lviv Polytechnic National University, Bandera str.,12,Lviv,79013, Ukraine,
e-mail: fadeyev.serzh@ ukr.net*

² *Rzeszow University, Poland*

The phase compositions of the lead telluride and lead selenide samples upon oxidation in dry air at 400oC are studied using X-ray diffractometry. It is concluded that only the ternary oxides PbTeO₃ and PbSeO₃ respectively are formed at this temperature. For PbTe also the phase transformation from α to tetragonal are observed . It is interesting to note that in this temperature range, the composition of the oxide and the rate of growth of the oxide layer correlates well with the reactivity of these compounds at the interaction with molecular oxygen, estimated on the basis of quantum-chemical modeling.