

Д.М. Фреїк, Ю.В. Кланічка, Я.С. Яворський, Л.В. Туровська, Г.Д. Матеїк

## Механізми взаємодії кисню із тонкими плівками халькогенідів свинцю

*Фізико-хімічний інститут,  
фізико-технічний факультет, кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)*

Досліджено залежність електричних параметрів полікристалічних плівок халькогенідів свинцю різної товщини ( $d=(20-250)$  нм) від тиску кисню ( $P_{O_2}=10^{-4}$  - 104 Па). Виявлено два різних механізми акцепторної взаємодії кисню із поверхнею тонких плівок. Запропоновано кристалохімічні механізми адсорбції кисню, пов'язані із заміщенням халькогену, а також вкоріненням у тетрапорожнини щільної упаковки атомів свинцю кристалічної ґратки основної матриці.

**Ключові слова:** тонкі плівки, халькогеніди свинцю, кисень, адсорбція, кристалохімічні механізми.

*Стаття поступила до редакції 07.12.2007; прийнята до друку 15.02.2008.*

### I. Вступ

Тонкі плівки халькогенідів свинцю – перспективні матеріали для створення активних елементів оптоелектроніки, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектра [1]. Високий рівень характеристик приладів, їх стабільність і відтворюваність у значній мірі залежать від двох важливих факторів: надійності фізико-хімічних основ одержання матеріалу із наперед заданими властивостями і знання фізики поверхневих явищ при взаємодії із оточуючим середовищем – атмосферою [2-4].

Найбільш активним атмосферним газом, що суттєво впливає на властивості плівок халькогенідів свинцю є кисень [2,3]. Встановлено, що адсорбція кисню призводить до утворення позитивного заряду із поверхневою концентрацією  $(1,7 - 6,0) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  і появою інверсного шару на плівках n-типу, або збагаченого на основні носії шару у плівках p-типу провідності [5]. Зауважено, що, не дивлячись на значне число робіт, у літературі ще до цих пір ведуться суперечки відносно механізмів взаємодії кисню із поверхнею плівок. Так, зокрема, легуючий вплив кисню для області тисків  $(10^{-7} - 10^{-4})$  Па автори [5] пояснюють моделлю мобільних дефектів. Згідно цієї моделі міжвузлові атоми свинцю, які є донорами, дифундують при наявності кисню із об'єму плівки (коефіцієнти дифузії  $10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ ) до її поверхні, де і взаємодіють із киснем.

У роботі [7] стверджується, що кисень взаємодіє тільки із катіонами плівки. Автори ж [6] вказують як на процеси проникнення кисню у матеріал плівок, так і на взаємну дифузію іонів металу до поверхні.

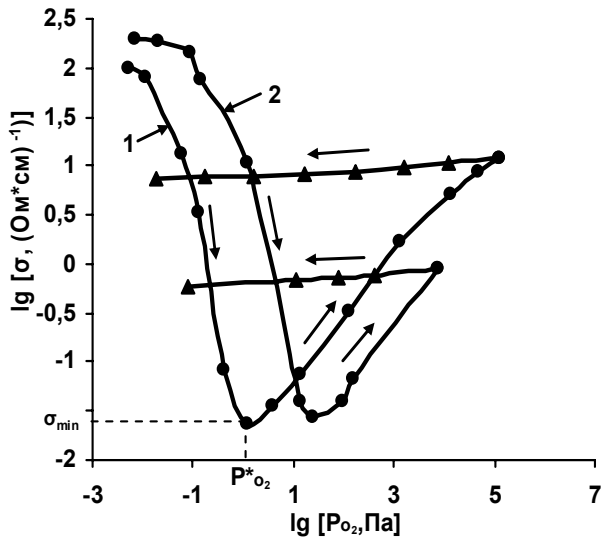
Дослідження властивостей плівок PbTe, вирощених у високому вакуумі  $\sim 2,7 \cdot 10^{-8}$  Па і експонованих при тиску кисню  $P_{O_2}=1$  Па, вказують, що зразки мають p-тип провідності із концентрацією дірок  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , яку пов'язують з утворенням поверхневих акцепторних станів. Цей процес є зворотнім. Крім того, кисень інтенсивно адсорбується межами зерен, створюючи потенціальні бар'єри. Цей механізм є менш зворотній, так як атоми кисню тут сильніше пов'язані, як на поверхні.

У роботі [8] проведемо комплексні дослідження впливу атмосферного кисню на опір плівок халькогенідів свинцю. Виявлено його акцепторну дію, яка залежить від товщини конденсату. Експериментальні результати автори пов'язують із захопленням киснем валентних електронів свинцю і утворенням оксидних комплексів.

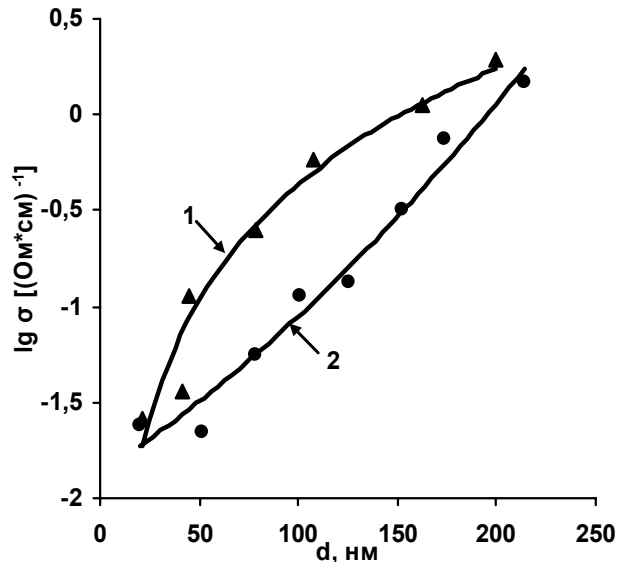
Метою цієї роботи є уточнення механізмів взаємодії кисню із плівками халькогенідів свинцю на основі кристалохімічних підходів.

### II. Методика експерименту і результати

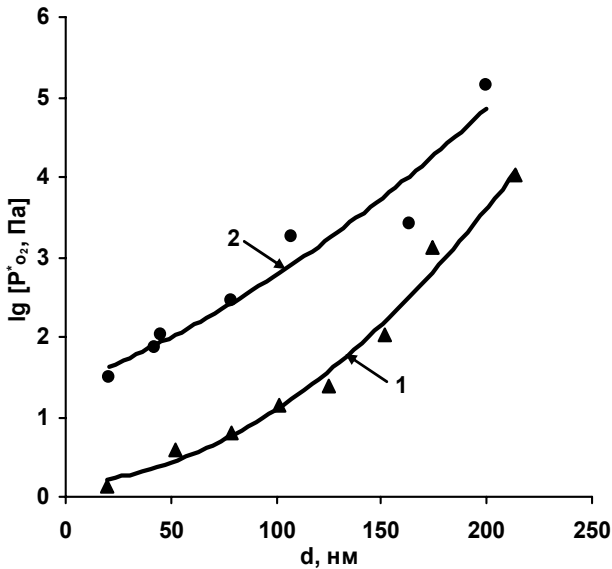
Тонкі плівки халькогенідів свинцю отримували відкритим випаровуванням у вакуумі наважок синтезованих сполук з наступним осадженням пари



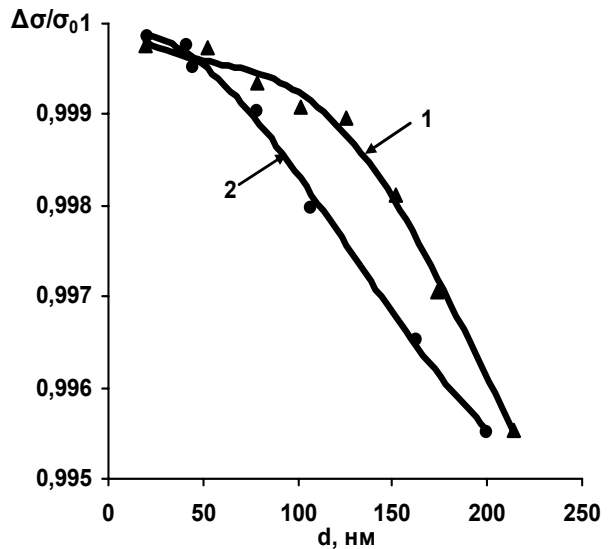
**Рис. 1** Залежність питомої електропровідності ( $\sigma$ ) тонких плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню ( $P_{O_2}$ ) у процесі циклювання при 300 К. Товщина плівок  $d = 20$  нм.



**Рис. 3.** Залежність мінімального значення питомої електропровідності  $\sigma_{\min}$  плівок PbTe(1) і PbSe(2) від їх товщини.



**Рис. 2** Залежність парціального тиску кисню  $P^*_{O_2}$ , що відповідає мінімальному значенню електропровідності  $\sigma_{\min}$  (рис.1) для плівок PbTe(1) і PbSe(2) від товщини  $d$ .



**Рис. 4.** Залежність відносної зміни питомої електропровідності  $\Delta\sigma/\sigma_0$ , що відповідає  $P^*_{O_2}$  для плівок PbTe(1) і PbSe(2) від їх товщини  $d$ .

на скляні підкладки. Товщина плівок варіювалася у межах (20 - 250) нм. Провідність плівок визначалася потенціометрично при різних значеннях тиску кисню  $P_{O_2} = (10^{-4} - 10^4)$  Па.

Результати експериментів представлено на рис. 1 - рис. 5. Видно, що як для плівок PbTe, так і PbSe, які мали початковий n-тип провідності при першому циклі підвищення тиску кисню  $P_{O_2}$  має місце стрімке зменшенн питомої електропровідності до досягнення мінімального значення  $\sigma_{\min}$ . В області значень тисків  $P^*_{O_2}$ , які відповідають  $\sigma_{\min}$  реалізується конверсія провідності у плівках з n- на p-тип.

Подальше підвищення  $P_{O_2}$  вже для плівок n-типу

обумовлює зростання їх провідності (рис. 1). Встановлено, що значення тиску кисню  $P^*_{O_2}$ , що відповідає конверсії типу провідності зростає із збільшенням товщини плівок (рис. 2). При цьому також зростає і величина їх питомої електропровідності, що відповідає  $\sigma_{\min}$  (рис. 3). Зауважимо, що наступне перевакуування кисню не призводить до суттєвих змін провідності плівок (рис. 1 – зворотні криві). Крім того, відносна зміна питомої електропровідності ( $\Delta\sigma/\sigma_0$ ) під впливом кисню є максимальною для тонких плівок і спадає із зростанням їх товщини (рис. 4).

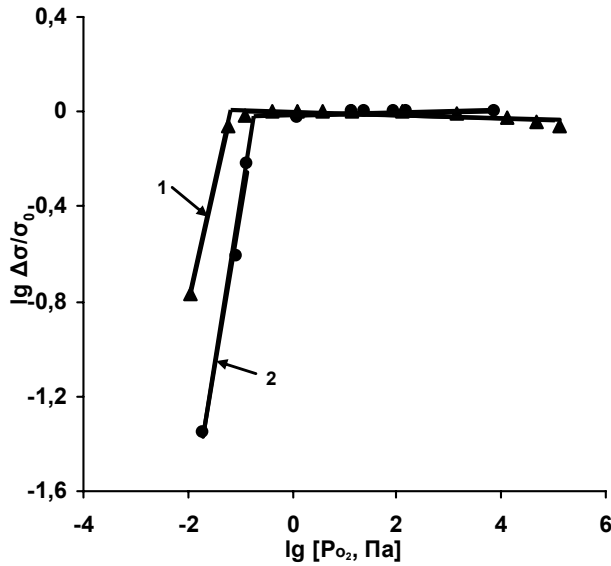


Рис. 5. Залежність відносної зміни питомої електропровідності  $\Delta\sigma/\sigma_0$  плівок PbTe(1) і PbSe(2) від тиску кисню  $P_{O_2}$ .

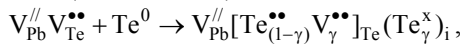
### III. Моделі взаємодії плівок із киснем

**3.1. Адсорбційна модель.** При контакті свіжо вирошчених плівок з киснем їх поверхня заповнюється молекулами  $O_2$ , тобто починається процес адсорбції. Поява адсорбованих молекул на поверхні призводить до зміни властивостей плівок – у нашому випадку питомої електропровідності (рис. 1). Процеси адсорбції у випадку якщо поверхня містить адсорбційні центри одного типу можна описати у рамках теорії Ленгмюра [9].

Відхилення від ленгмюрівського процесу адсорбції обумовлені неоднорідністю різних адсорбційних центрів. У цьому випадку доводиться мати справу з так званою ступеневою ізотермою Фрейдліха [9]:

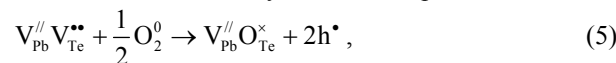
$$(1-\alpha)[Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x] + \alpha \{ [Pb_{(1-\gamma)}^{II} V_{\gamma}^{II}]_{Pb} [V_{\gamma}^x V_{1-\gamma}^{II}]_{Te} (Pb_{\gamma}^{II})_i \} \rightarrow [Pb_{1-\alpha}^{II} Pb_{\alpha(1-\gamma)}^{II} V_{\alpha\gamma}^{II}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha\gamma}^{II} V_{\alpha(1-\gamma)}^{II}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{II})_i \rightarrow [Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma}^{II}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha\gamma}^{II} V_{\alpha(1-\gamma)}^{II}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{II})_i + 2\alpha(1-\gamma)e' \rightarrow [Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{II} V_{\alpha\gamma\delta}^{II}]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{II}]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{II})_i + [2\alpha + \alpha\gamma\delta]e'; \quad (3)$$

і p-PbTe (надлишок Te):



$$(1-\beta)[Pb_{Pb}^x Te_{Te}^x] + \beta \{ V_{Pb}^{II} [Te_{(1-\gamma)}^{II} V_{\gamma}^{II}]_{Te} (Te_{\gamma}^x)_i \} \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}^{II}]_{Pb} [Te_{1-\beta}^x Te_{\beta(1-\gamma)}^{II} V_{\beta\gamma}^{II}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta}^{II}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{II}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + 2\beta(1-\gamma)h^{\bullet} \rightarrow [Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{II} V_{\beta\delta}^{II}]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{II}]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + [2\beta(1-\gamma) - \beta\delta]h^{\bullet}. \quad (4)$$

**3.2.1. Механізм А.** Легуючий кластер для цього механізму запишеться:



тоді кристалоквазіхімічне рівняння для n-PbTe:O буде:

$$N = CP^n, \quad (1)$$

де  $N$  – поверхнева концентрація адсорбованих молекул,  $P$  – зовнішній тиск газу,  $C$  і  $n$  – сталі. Ріст концентрації адсорбованих молекул кисню у нашому випадку буде призводити до відповідної зміни відносного значення питомої електропровідності:

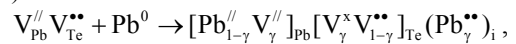
$$\Delta\sigma/\sigma = C' P_{O_2}^n \quad (2)$$

Аналіз результатів експериментів вказує (рис. 5), що існує не менше двох різних центрів адсорбції кисню поверхнями плівок PbTe і PbSe. Це, зокрема, підтверджує характер ізотерм, які мають чітко виражені дві прямолінійні ділянки у системі координат:  $\lg \Delta\sigma/\sigma_0 = f(\lg P_{O_2})$  (рис. 5).

**3.2. Кристалохімічна модель.** Адсорбовані молекули можна трактувати як “домішки”, що проникли на поверхню плівок – дефекти кристалічної структури. При цьому адсорбовані молекули і кристалічна ґратка утворюють єдину квантовомеханічну систему, в якій електрони адсорбованих молекул беруть участь у електронній підсистемі кристалічної ґратки плівок.

Наведені вище експериментальні результати (рис. 1) однозначно підтверджують акцепторну роль кисню у плівках халькогенідів свинцю. Можливими кристалохімічними механізмами взаємодії кисню із плівками можуть бути як заміщення киснем аніонних вакансій у матеріалі n-типу, так і халькогену у плівках p-типу (механізм А), або ж вкорінення кисню у міжвузля – тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів свинцю основної матриці (механізм В).

Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного телуриду свинцю згідно [10] будуть мати вигляд відповідно для n-PbTe (надлишок Pb):



$$(1-x)([Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} ]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)e^{\prime}) + x(V_{Pb}^{//} O_{Te}^x + 2h^{\bullet}) \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x}^{\prime} V_{\alpha\gamma\delta(1-x)}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x O_{\alpha(1-x)}^{**} ]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\bullet}. \quad (6)$$

Рівняння електронейтральності для (6):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}^{\prime}} [V_{Pb}^{\prime}] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}],$$

де  $p = 2Ax$ ,  $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Pb}^{\prime}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$ ,  $[V_{Te}^{**}] = A\alpha(1-x)$ ,  $[Pb_i^{**}] = A\alpha\gamma(1-x)$ ,  $q_n = q_{V_{Pb}^{\prime}} = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = 2$ .

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) - 2x].$$

Для p-PbTe:O відповідно:

$$(1-x)([Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} ]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)h^{\bullet}) + x(V_{Pb}^{//} O_{Te}^x + 2h^{\bullet}) \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x}^{\prime} V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x O_{\beta\gamma(1-x)}^{**} ]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^{\bullet} + 2xh^{\bullet}. \quad (7)$$

Рівняння електронейтральності у випадку (7):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}^{\prime}} [V_{Pb}^{\prime}] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}],$$

де  $n = 0$ ,  $p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Pb}^{\prime}] = A\beta\delta(1-x)$ ,  $[V_{Te}^{**}] = A\beta\gamma(1-x)$ ,  $q_n = q_{V_{Pb}^{\prime}} = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = 2$ .  $n_H = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ .

3.2.2. Механізм В. Легуючий кластер для цього випадку:

$$V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} + \frac{1}{2} O_2^0 \rightarrow V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} O_i^{\prime} + 2h^{\bullet}. \quad (8)$$

Кристалоквазіхімічне рівняння для n-PbTe:O матиме вигляд:

$$(1-x)([Pb_{1-\alpha\gamma}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)}^{//} V_{\alpha\gamma\delta}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{**} ]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma}^{**})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)e^{\prime}) + x(V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} O_i^{\prime} + 2h^{\bullet}) \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\alpha\gamma)(1-x)}^x V_{\alpha\gamma(1-\delta)(1-x)+x}^{\prime} V_{\alpha\gamma\delta(1-x)}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{(1-\alpha)(1-x)}^x V_{\alpha(1-x)+x}^{**} ]_{Te} (Pb_{\alpha\gamma(1-x)}^{**})_i (O_x^{\prime})_i + (2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\bullet}. \quad (9)$$

Рівняння електронейтральності для (9):

$$q_n n + q_{V_{Pb}^{//}} [V_{Pb}^{//}] + q_{V_{Pb}^{\prime}} [V_{Pb}^{\prime}] + q_{O_i^{\prime}} [O_i^{\prime}] = q_p p + q_{V_{Te}^{**}} [V_{Te}^{**}] + q_{Pb_i^{**}} [Pb_i^{**}],$$

де  $p = 2Ax$ ,  $n = A(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x)$ ,  $[V_{Pb}^{//}] = A(\alpha\gamma(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{Pb}^{\prime}] = A\alpha\gamma\delta(1-x)$ ,  $[V_{Te}^{**}] = A(\alpha(1-x) + x)$ ,  $[Pb_i^{**}] = A\alpha\gamma(1-x)$ ,  $[O_i^{\prime}] = Ax$ ,  $q_n = q_{V_{Pb}^{\prime}} = q_p = 1$ ,  $q_{V_{Pb}^{//}} = q_{V_{Te}^{**}} = q_{Pb_i^{**}} = q_{O_i^{\prime}} = 2$ .

$$n_H = A[(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) - 2x]$$

Для p-PbTe:O відповідно:

$$(1-x)([Pb_{1-\beta}^x V_{\beta(1-\delta)}^{//} V_{\beta\delta}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{1-\beta\gamma}^x V_{\beta\gamma}^{**} ]_{Te} (Te_{\beta\gamma}^x)_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)h^{\bullet}) + x(V_{Pb}^{//} V_{Te}^{**} O_i^{\prime} + 2h^{\bullet}) \rightarrow$$

$$\rightarrow [Pb_{(1-\beta)(1-x)}^x V_{\beta(1-\delta)(1-x)+x}^{\prime} V_{\beta\delta(1-x)}^{\prime} ]_{Pb} [Te_{(1-\beta\gamma)(1-x)}^x V_{\beta\gamma(1-x)+x}^{**} ]_{Te} (Te_{\beta\gamma(1-x)}^x)_i (O_x^{\prime})_i + (2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x)h^{\bullet} + 2xh^{\bullet}. \quad (10)$$

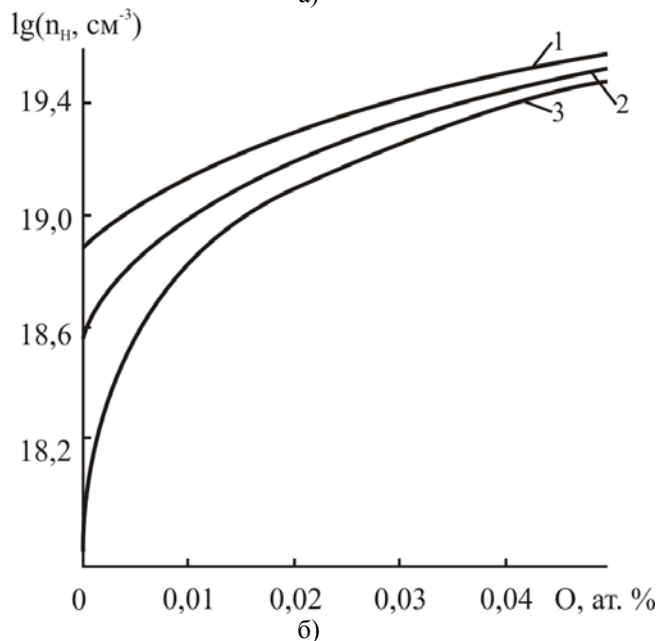
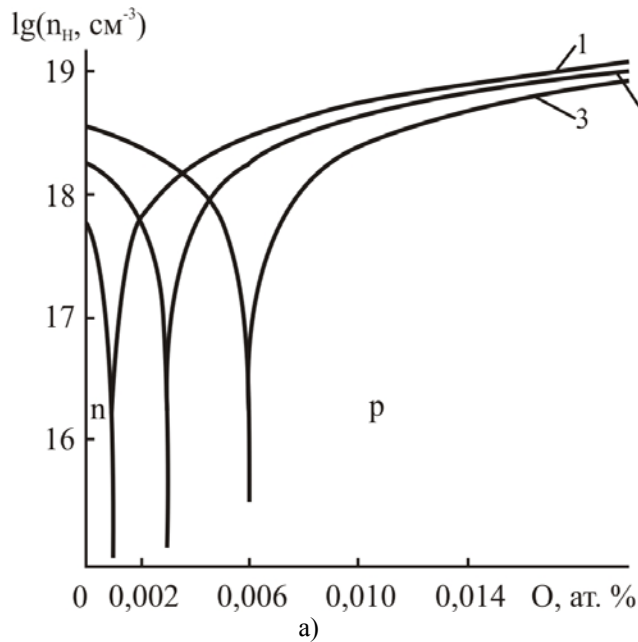
Рівняння електронейтральності для випадку (10):

$$q_n n + q_{V_{pb}''} [V_{pb}'' ] + q_{V_{pb}' } [V_{pb}' ] + q_{O_i''} [O_i'' ] = q_p p + q_{V_{Te}''} [V_{Te}'' ],$$

де  $n = 0$ ,  $p = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ ,  $[V_{pb}'' ] = A(\beta(1-\delta)(1-x) + x)$ ,  $[V_{pb}' ] = A\beta\delta(1-x)$ ,

$[V_{Te}'' ] = A(\beta\gamma(1-x) + x)$ ,  $[O_i'' ] = Ax$ ,  $q_n = q_{V_{pb}''} = q_p = 1$ ,  $q_{V_{pb}' } = q_{O_i''} = q_{V_{Te}''} = 2$ .

$n_H = A((2\beta(1-\gamma) - \beta\delta)(1-x) + 2x)$ .



**Рис 6.** Розраховані значення холлівської концентрації носіїв заряду ( $n_H$ ) від вмісту легуючої домішки (O) у кристалах а: n-PbTe:O для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Pb ( $\alpha$ , ат. %): 0,001 (1), 0,003 (2), 0,006 (3); б: p-PbTe:O для різних значень початкового відхилення від стехіометрії на бік Te ( $\beta$ , ат. %): 0,013 (1), 0,006 (2), 0,001 (3) для механізму А (В).

Результати розрахунку холлівської концентрації носіїв струму для різних механізмів взаємодії кисню із плівками n- і p-типу зображено на рис. 6, а і рис. 6, б відповідно.

#### IV. Обговорення результатів. Дискусії.

Таким чином, говорячи про взаємодію кисню з плівками халькогенідів свинцю ми пропонуємо два кристалохімічні механізми: заміщення киснем аніонних вузлів і його вкорінення у міжвузля кристалічної ґратки основної сполуки. Для цих двох механізмів кисень є ефективним акцептором і обумовлює зменшення концентрації електронів, конверсію провідності з n- на p-тип і подальше зростання концентрації дірок для плівок із початковою електронною провідністю (рис. 6,а).

Такий характер зміни ефективної холлівської концентрації із збільшенням вмісту кисню (рис. 6, а) повністю узгоджується із спостережуваною на експерименті зміною питомої електропровідності із ростом тиску кисню  $P_{O_2}$  (рис. 1). Так, зменшення концентрації електронів на початкових етапах експонування плівок в атмосфері кисню (рис. 6, а) є причиною зменшення питомої електропровідності (рис. 1). Мінімум питомої електропровідності  $\sigma_{min}$  (рис. 1) відповідає умовам конверсії типу провідності (рис. 6, а). Подальший ріст питомої електропровідності (рис. 1) пов'язаний із збільшенням концентрації дірок у плівках p-типу (рис. 6, а). Слід відзначити, що якщо на початкових етапах взаємодії з киснем (область малих значень тиску кисню  $P_{O_2} = (10^{-4} - 10)$  Па) більш імовірно реалізується механізм А (кисень займає аніонні вузли), то при значних тисках кисню ( $P_{O_2} > 10$  Па) він займає міжвузлові позиції у кристалічній ґратці плівок. При цьому, реалізація відзначених механізмів взаємодії кисню з плівками буде більш ефективною для тонкого конденсату, так як майже весь об'єм плівок бере участь у процесі взаємодії з киснем.

Той факт, що перевакуування кисню не призводить до змін у електропровідності плівок (рис. 1 - зворотні криві) пов'язано із значним хімічним зв'язком кисню із матеріалом плівок, характерним для хімічної адсорбції. Для матеріалу із початковим p-типом провідності кисень спричиняє тільки зростання концентрації основних носіїв – дірок (рис. 6, б).

## Висновки

1. Приведено експериментальні результати залежності питомої електропровідності полікристалічних плівок PbTe і PbSe різної товщини ( $d = (20 - 250)$  нм) від тиску кисню ( $P_{O_2} = (10^{-4} - 10^4)$  Па).

2. Встановлено, що кисень виявляє акцепторну дію, яка веде до конверсії типу провідності для плівок n-типу.

3. Запропоновано кристалохімічні механізми взаємодії кисню із поверхнею плівок.

4. Показано, що якщо при малих тисках кисню  $P_{O_2} = (10^{-4} - 10)$  Па домінує механізм заміщення киснем аніонних вузлів, то при  $P_{O_2} > 10$  Па – вкорінення кисню у міжвузля кристалічної ґратки плівок.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0106U00220).

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;  
**Кланічка Ю.В.** – аспірант;  
**Яворський Я.С.** – студент;  
**Туровська Л.В.** – студент;  
**Матеїк Г.Д.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука. М.:196 с. (1975).
- [2] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и техника полупроводниковых пленок*. Вища школа. Львов, 152 с. (1988).
- [3] *Поверхностные свойства твердых тел*. Под. ред. М. Грина. Мир, М., 432 с. (1972).
- [4] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*. Наука. М. 431с. (1987).
- [5] E. Parker, D. Williams. The kinetics and electrical effect of oxygen sorption on uncontaminated PbTe thin films // *The solid Films*. **35**(3), pp. 373-395 (1976).
- [6] И.П. Воронина, С.А. Семилетов. Структура и электрические свойства монокристалльных плёнок PbTe // *Физика и техника полупроводников*, **6**(6), сс. 1898-1900 (1964).
- [7] Л.С. Палатник, Л.Г. Петренко, Ю.А. Волков. Кристаллохимический механизм влияния  $O_2$  и толщины монокристалльной плёнки PbS на смену типа проводимости // *Физика и техника полупроводников*. **15**(5), сс. 1427-1429 (1973).
- [8] K. Seetharama Bhat, V. Damodara Das. Electrical-conductivity changes in PbTe and PbSe films on exposure to the atmosphere // *Physical Review B*. **32**(10), pp. 6713-6719 (1985).
- [9] В.В. Лобанов, П.Е. Стрижак. *Курс лекцій з теорії хімічного зв'язку та основ хемосорбції*. Наукова думка, Київ. 284с. (2007).
- [10] Бойчук В.М., Ткачик О.В., Туровська Л.В., Дикун Н.І. Кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного плумбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування // *Фізика і хімія твердого тіла*. **8**(2). – с. 366-373 (2007)

D.M. Freik, Yu.V. Klanichka, Ya.S. Yavorskiy, L.V. Turovska, G.D. Mateik

## Mechanisms of Interaction of Oxygen with Thin Films of Lead Chalcogenides

*Physical-Chemical Institute;  
Physical-Technical Faculty; Chair of Physics and Chemistry of Solid State  
at the Vasyl Stefanyk Prekarpathian University  
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E- mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Dependence of electric parameters of polycrystalline films of lead chalcogenides from different thickness ( $d = (20-250)$  nm) at the pressure of oxygen ( $P_{O_2} = 10^{-4} - 10^4$  Pa) are explored. Found out two different mechanisms of aktseptornoj co-operation of oxygen with the surface of thin films. The Crystal Chemistry mechanisms adsorptions of oxygen, related to substituting for chalcogenides, and also taking root in tetraporozhnini of the dense packing of atoms of lead of crystalline grate of basic matrix are offered.