
РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ СЕЛЕНИДА СВИНЦА В ЭФФЕКТИВНЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИТА СВИНЦА

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 2, *}, А. Г. Сырков², М. М. Сычев¹

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

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

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 04.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Предложен подход, способствующий уменьшению устойчивости кубической фазы селенида свинца путем термического окисления кислородом воздуха и его преобразование в упорядоченную моноклинную фазу селенита свинца. Проведен оценочный термодинамический анализ протекания возможных химических реакций окисления селенида свинца кислородом. Кинетика окисления селенида свинца кислородом воздуха исследована методами рентгеновского эмиссионного анализа, рентгеновской дифрактометрии, оптического отражения в инфракрасной области спектра, исследования проводимости на постоянном и переменном токах и ядерного магнитного резонанса. Для структуры PbSeO_3 оценен фактор устойчивости по Гольдшмидту и показано, что структура может быть отнесена к перовскитоподобной и обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: кубическая фаза селенида свинца, моноклинная фаза селенита свинца, кинетика окисления, виртуальный сегнетоэлектрик, фактор устойчивости по Гольдшмидту, реальный сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрический фазовый переход, закон Кюри–Вейса

DOI: 10.31857/S0132665123600073, EDN: SQIZZQ

Сегнетоэлектрики со структурой перовскита привлекают к себе значительное внимание в качестве материалов для микроэлектроники благодаря наличию уникальных физико-химических свойств [1–3]. В таких материалах, присутствие примесных атомов, связанное с дефектами, либо отклонение от стехиометрического состава номинально чистого вещества, связанное с собственными дефектами могут заметно влиять на электрические (диэлектрические свойства и проводимость), магнитные, оптические, механические и другие свойства материалов [4–7].

Халькогениды свинца в течение длительного времени занимают важное место среди полупроводниковых материалов [8–10]. Обладая уникальным набором электрических свойств, эти материалы широко используются для производства инфракрасных детекторов [11–13], излучателей [14, 15], других приборов [16].

Весьма перспективным направлением современной науки является поиск новых материалов, относящихся к сегнетоэлектрикам, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и востребованных в современной электронике [17–19].

Примечательной особенностью полупроводниковых соединений группы A^4B^6 является наличие у них фазовых переходов различного рода, таких как сегнетоэлектрические и структурные, а также переходы в сверхпроводящее состояние [20–25].

Бинарные халькогениды свинца, относящиеся к этой группе, имеют структуру NaCl и проявляют сильно выраженные сегнетоэлектрические свойства, сопровождающиеся аномально большим значением высокочастотной диэлектрической проницаемости в кубической фазе [20].

Тем не менее, бинарные халькогениды свинца остаются виртуальными сегнетоэлектриками, т.е. такими кристаллами, у которых присутствуют выраженные признаки приближающегося фазового перехода, но которые не могут ее проявить вплоть до 0 К, оставаясь в высокосимметричной фазе. Для того, чтобы перевести бинарные халькогениды свинца, которые относятся к классу соединений A^4B^6 , из виртуальных в реальные сегнетоэлектрики, необходимо уменьшить устойчивость кубической фазы [21–25].

Уменьшения устойчивости кубической фазы в бинарных халькогенидах свинца можно достичь увеличением концентрации нестехиометрических дефектов (вакансий, либо междоузлий металла или халькогена), легированием примесями других атомов, образованием тройных соединений из бинарных соединений и т.д.

Следует отметить, что у всех упомянутых выше материалов на основе соединений A^4B^6 температура фазового перехода T_c (температура Кюри) либо значительно ниже комнатных температур, либо существенно выше, что затрудняет практическое использование их необычных свойств при создании приборов.

Целью настоящей работы являлось уменьшение устойчивости кубической фазы селенида свинца путем увеличения концентрации кислорода воздуха как на поверхности, так и в объеме образца при термическом окислении и получение композитного наноматериала на основе селенида и селенита свинца, обладающего сегнетоэлектрическим фазовым переходом при температурах, близких к комнатным.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использованы образцы PbSe в виде измельченных порошков, спрессованных таблеток, поликристаллических пленок, ограненных кристаллов, которые получены по методикам, описанным в работах [17–19] и получены из шихты, отвечающей стехиометрии PbSe, термической обработкой в вакууме [26].

Последовательность приготовления шихты [26] включала: 1) синтез материала из элементов Pb и Se в расплаве; 2) удаление части слитка с обоих концов, обогащенной избыточными собственными компонентами; 3) измельчение и 4) термообработку при постоянной температуре в динамическом вакууме.

Перечисленные технологические этапы позволяли исключить присутствие включений второй фазы в шихте и сводили к минимуму концентрацию собственных дефектов.

Селенид свинца (PbSe) (образует серые кристаллы кубической сингонии (гранцентрированная решетка), пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0.6126$ нм, $Z = 4$, тип NaCl) – является виртуальным сегнетоэлектриком [20–25].

Исходные образцы PbSe помещались сначала в керамический тигель, а затем в программируемую муфельную печь сопротивления, которую предварительно нагревали до температуры 500°C, и выдерживали в течение 0.5–4 ч в атмосфере кислорода с целью осуществления химических реакций.

Полномасштабный анализ механизмов окисления кислородом воздуха полупроводниковых образцов PbSe с различной степенью закристаллизованности и различными геометрическими формами проведен методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, Оже-электронного микроанализа, температурных исследу-

дований проводимости на постоянном токе, импедансной спектроскопии, химического сдвига, эллипсометрического контроля, инфракрасной спектроскопии и др. [17–19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ (ТА). Чтобы определить вероятность протекания окислительных процессов при взаимодействии селенида свинца с кислородом воздуха проведен термодинамический анализ возможных химических реакций.

Активность химических процессов связана с изменением изобарно-изотермического потенциала или свободной энергией Гиббса ΔG_T^0 , которая зависит от константы химического равновесия K_p и связана с ним соотношением Вант-Гоффа [27, 28]

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

С другой стороны, изменение величины свободной энергии связано с энтальпией (тепловой реакции ΔH_T^0) и энтропией ΔS_T^0 упрощенным уравнением Гиббса–Гельмгольца

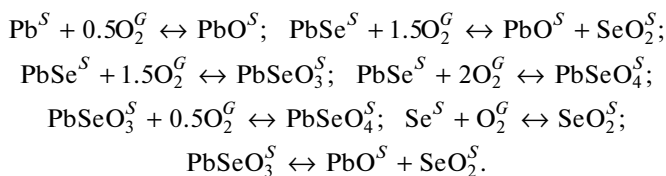
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (2)$$

Если пренебречь различием величин ΔH^0 и ΔS^0 при 298 К и при температуре реакции, то можно положить, что

$$\Delta G_T^0 \cong \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \quad (3)$$

С помощью последнего выражения можно вычислить значение ΔG_T^0 с достаточной для ряда случаев точностью.

Термическое окисление селенида свинца в кислородсодержащей среде может быть представлено следующими реакциями:



Здесь S и G в верхнем индексе выражают агрегатные состояния вещества в твердом и газообразном виде.

Если воспользоваться опубликованными в работе [29] данными о стандартных значениях энтропии и энтальпии, участвующих в реакциях элементов соединений (табл. 1), то можно рассчитать ΔG_T^0 для этих реакций.

Мы не можем однозначно утверждать о существовании термодинамического равновесия в изучаемых системах, поскольку, во-первых, эти системы являются открытыми, во-вторых, они существенно ограничены кинетическими факторами, в-третьих, все перечисленные реакции идут только при повышенных температурах. Тем не менее, мы все же можем воспользоваться значением ΔG_T^0 для получения предварительной информации о возможности протекания тех или иных реакций.

Производя расчеты, необходимо учитывать то, что соединения могут претерпевать фазовые переходы. Например, при температуре 550°C (при этой температуре окислились образцы, полученные методом химического сдвига) диоксид селена переходит в газовую фазу, а это приводит к включению в термодинамические уравнения теплоты

Таблица 1. Участвующие в реакции окисления константы фаз

Фаза	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль К)
O_2^G	0	205.0
Pb^S	0	64.8
PbO^S	-217.6	68.7
Se^S	-225.5	66.8
$PbSe^S$	-99.2	102.5
$PbSeO_3^S$	-532.6	135.4
$PbSeO_4^S$	-609.2	160.4

Таблица 2. Значения ΔG_T^0 для реакций окисления

Фаза	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{823}^0 , кДж/моль
$PbSe^S + 1.5O_2^G \leftrightarrow PbO^S + SeO_2^S$	-262.0	-241.2
$PbSe^S + 1.5O_2^G \leftrightarrow PbSeO_3^S$	-351.2	-206.3
$PbSe^S + 2O_2^G \leftrightarrow PbSeO_4^S$	-404.8	-219.5
$PbSeO_3^S + 0.5O_2^G \leftrightarrow PbSeO_4^S$	-69.2	-38.7
$PbSeO_3^S \leftrightarrow PbO^S + SeO_2^S$	89.4	-34.9

соответствующего фазового перехода. К тому же энтропия газовой фазы существенно выше, чем жидкой или твердой (а при повышенных температурах вклад энтропии в ΔG_T^0 сравним с вкладом энтальпии) фаз.

Обработка исходной шихты осуществлялась по методике, описанной в работах [17–19], основные технологические этапы которой приводят к удалению из шихты примесей. С учетом этого можно считать используемый для окисления селенид свинца свободным от примесей свинца и селена, а, соответственно, и протекание реакций 1 и 6 на поверхности зерен маловероятным. Для реакций 3–5 ΔG_T^0 рассчитывали по приведенной выше схеме. Реакции 2 и 7 проходят с участием SeO_2^S , для них были использованы значения $\Delta G_{SeO_2}^0$ в интервале температур 595–1027 К [17].

Полученные значения ΔG_T^0 для двух температур (298 и 823 К) приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что термодинамически наиболее благоприятны первые три процесса, причем с ростом температуры величина ΔG_T^0 , изначально сильно различающаяся для всех трех реакций, постепенно выравнивается, что связано с увеличением вклада энтропии. Первый и третий процессы можно представить идущими через промежуточную стадию образования селенита с дальнейшим окислением или разложением на два оксида. Если для первой стадии ΔG_T^0 велика (-206 кДж/моль), то для двух других

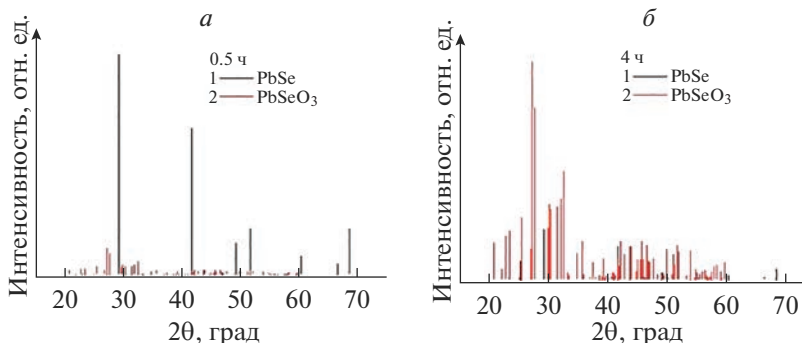


Рис. 1. РФА порошка PbSe (500°C, 0,5 ч) (а), РФА порошка PbSe (500°C, 4,0 ч) (б).

она намного меньше (примерно 35 кДж/моль для одной и для другой), что может объяснить преимущественное образование селенита свинца (PbSeO_3).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Определение фазового состава продуктов реакции при окислении селенида свинца в атмосфере сухого воздуха осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в непрерывном режиме при напряжении 25 кВ и силе тока 20 мА. Точность оценки угла при этом составляла 0.001° .

Все порошки для рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновского эмиссионного анализа (метод химического сдвига (ХС)) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были получены из шихты селенида свинца, измельченного в шаровой вибрационной мельнице Vibrator GM-945В. Размер исследуемых зерен составил 1–2 мкм.

На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков PbSe, окисленных при температуре 500°C и временах окисления 0,5 и 4 ч соответственно.

Было обнаружено, что на рентгеновских спектрах образцов, окисленных в течение 0,5 ч, присутствуют преимущественно рефлексы кубической фазы PbSe, а на рентгеновских спектрах образцов, окисленных в течение 4 ч – рефлексы моноклинной фазы PbSeO_3 . Для всех остальных образцов PbSe окисленных кислородом воздуха при температурах 500°C и находящихся внутри временного диапазона 0,5–4 ч, на рентгеновских спектрах наблюдалось одновременное присутствие рентгеновских рефлексов обеих фаз, с тенденцией увеличения фазы PbSeO_3 по мере увеличения времени окисления [17–19].

Фазы, обнаруженные на рентгеновских спектрах идентифицированы с помощью экспериментальных дифрактограмм, находящихся в картотеке ASTM (см. ссылку: X-ray Diffraction Data Cards, ASTM): No. 15-462, 15-471, 21-479 и 24-588 для PbSeO_3 ; № 2-0588 и 6-0354 для фазы PbSe.

На основании наиболее интенсивных рефлексов двух исследуемых фаз PbSe [$2\theta = 29.1^\circ$, плоскость (200)] и PbSeO_3 [$2\theta = 28.0^\circ$, плоскость (200)], полученных при окислении кислородом воздуха порошков PbSe при температурах 500°C и временах окисления 5, 30, 60, 120 и 240 мин соответственно, построены кинетические зависимости окисления. Полученные кривые, представленные на рис. 2 иллюстрируют кинетику изменения объемного соотношения фаз PbSe и PbSeO_3 в зернах исследованных порошков в зависимости от условий термообработки.

Анализ полученных рентгеновских спектров порошков PbSe обработанных при $T = 500^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода позволяет сделать следующие выводы:

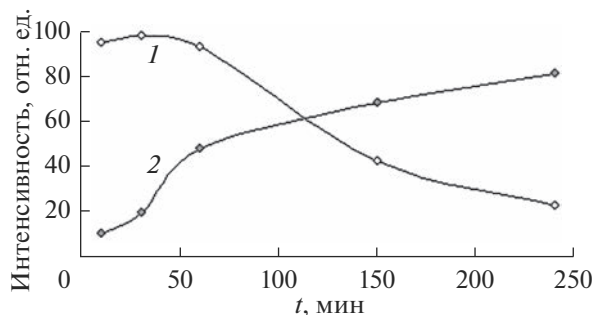


Рис. 2. Кинетические кривые окисления селенида свинца при 500°C согласно данным рентгеновской дифракции: 1 — PbSe и 2 — PbSeO₃.

1) Внешняя оболочка зерен в порошках PbSe состоит из фазы PbSeO₃ и образуется начиная с первых мгновений окисления;

2) При увеличении температуры обработки содержание фазы PbSeO₃ увеличивается пропорционально уменьшению содержания фазы PbSe;

3) После окисления образцы содержат только фазы PbSe и PbSeO₃;

4) Существует принципиальная возможность получения полупроводниковых нанокристаллов PbSe в диэлектрической матрице PbSeO₃ контролируемым образом.

Рентгеновский эмиссионный анализ (метод химического сдвига (ХС)). Измерения рентгеновских спектров проводились на спектрометре типа Кошуа в варианте, описанном в [17]. Для получения первичного излучения использовалась рентгеновская трубка, работающая при силе тока 40 мА и напряжении 40 кВ. Изучались смещения линий K_{α_1} , K_{α_2} и K_{β_1} селена (фактически в последнем случае перекрываются две линии (рис. 3) — K_{β_1} и K_{β_3} , но поскольку первая намного интенсивнее второй, то соответствующий сдвиг приписан ей) в зависимости от температуры и длительности окисления PbSe.

В качестве репера был взят элементарный селен. Профиль линий описывался функцией Фойта (сверткой лоренцианы и гауссианы). Для измерений были взяты следующие образцы: PbSe (1) после синтеза в вакууме; PbSe(2) выдержан на воздухе в течение 2 ч при $T = 623$ К; PbSe (3)—PbSe (7) выдержаны на воздухе при $T = 823$ К: PbSe (3) 30 мин, PbSe (4) 10 мин, PbSe (5) 150 мин, PbSe (6) 240 мин, PbSe (7) 25 мин.

Поскольку рентгеновский дифракционный анализ показал, что при окислении образуется PbSeO₃ и образцы представляют собой смесь PbSe и PbSeO₃, были также измерены сдвиги для монокристаллического PbSe. Полученные результаты представлены в табл. 3, а сам метод оценки эффективных зарядов селена Q_{4p} в процессе окисления PbSe подробно описан в работе [17].

По этим данным видно, что даже длительная выдержка при температуре 350°C не приводит к заметному окислению образца PbSe (2), напротив, уже после 10 мин выдержки при температуре 550°C образца PbSe (3) количество окисленной фазы вполне измеримо.

Следует отметить, что отрицательные сдвиги соответствуют увеличению электронной плотности на селене по сравнению с нейтральным атомом, потеря же электронов соответствует смещению значения ХС в положительную область. Сдвиги на дублете $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ совпадают, сдвиг на K_{β_1} следует той же тенденции вследствие родственности переходов ($K_{\alpha_1}: 2_{p_{3/2}} \rightarrow 1_{s_{1/2}}$ и $K_{\beta_1}: 3_{p_{3/2}} \rightarrow 1_{s_{1/2}}$), а большие по абсолютному значению

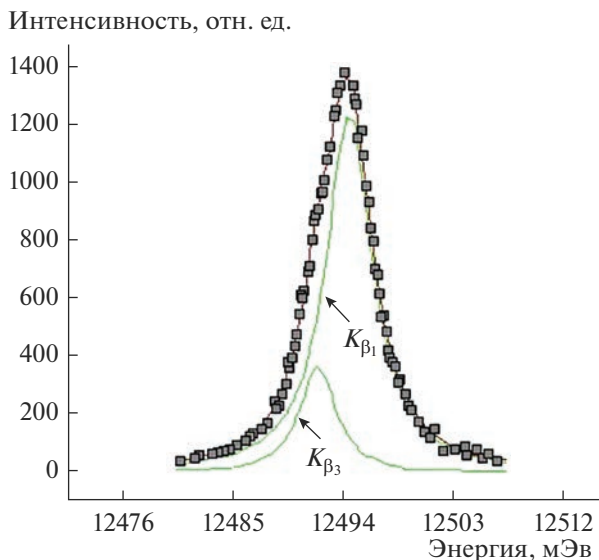


Рис. 3. Двойной спектральный дублет K_{β_1} и K_{β_3} .

сдвиги на K_{β_1} , видимо, связаны с тем, что начальный уровень для этой линии расположен ближе к валентной зоне и сильнее чувствует ее изменения.

Принимая во внимание результаты рентгеновской дифракции образцов, указывающие на то, что в изучаемой системе образуется только селенит свинца, и с использованием значения ХС для чистого селенита была рассчитана зависимость степени окисления PbSe от времени. В качестве значения ХС для чистого селенита было взято среднее арифметическое ранее измеренных ХС для соединений, содержащих селенит-анион: $\delta(\text{CdSeO}_3\text{--Se}^0) = 284 \pm 12$ эВ и $\delta(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3\text{--Se}^0) = 300 \pm 10$ эВ; близость указанных значений позволяет говорить о слабой зависимости ХС селена в селенит-анионе от катиона. Результаты расчета представлены в табл. 4.

Представленные в табл. 4 результаты хорошо согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 2). Расчет окисленной доли можно проводить независимо по двум линиям, но, несмотря на различия в численном значении ХС, картина в одном и другом случае должна быть одинакова (что связано с приблизительным равенством сдвигов для K_{α_1} и K_{α_2}), поэтому все расчеты велись по эффектам на K_{α_1} линии, поскольку для нее минимальны ошибки.

Таблица 3. Химические сдвиги (мЭв) и оценка эффективных зарядов селена Q_{4p}

	PbSe _{cryst}	PbSe (1)	PbSe (2)	PbSe (3)	PbSe (4)	PbSe (5)	PbSe (6)	PbSe (7)
K_{α_1}	-44	-54	-46	163	11	199	221	109
K_{α_2}	-	-57	-34	161	26	194	218	125
K_{β_1}	-	-86	-79	191	-	246	-	-
Q_{4p}	-0.35	-0.35	0.35	0.88	0.11	1.11	1.15	0.69

Таблица 4. Зависимость состояния окисления PbSe от времени

Время, мин	PbSe (1)	PbSe (4)	PbSe (7)	PbSe (3)	PbSe (5)	PbSe (6)
		0	10	25	30	150
x в формуле $PbSeO_x (\pm 0.1)$	0	0.6	1.4	1.9	2.2	2.4
Процент окисленной фазы (± 3)	0	20	47	63	73	80

На основании представленных результатов можно видеть две характерные кинетические области изменения селенида свинца: 1) область резкого возрастания доли окисленной формы, причем зависимость ее содержания от времени практически линейная; 2) область значительного уменьшения скорости реакции, в которой доля окисленной формы постепенно достигает предельного значения порядка восьмидесяти процентов.

В связи с этим возникают следующие вопросы: во-первых, чем обусловлено резкое снижение скорости реакции, во-вторых, почему окисление идет не до конца.

Можно предположить, что при содержании окисленной доли более 60% изменение преобладающей фазы приводит к смене механизма окисления или по крайней мере к существенному торможению процесса, вследствие чего наблюдается неполное окисление.

Проводимость на постоянном токе (ППТ). Исследованы изменения сопротивления поликристаллических пленок и спрессованных таблеток в интервале температур 298–498 К в атмосфере сухого воздуха.

Исследовались образцы двух видов – пленки толщиной 1 мкм и площадью $1 \times 2 \text{ мм}^2$ и прессованные таблетки диаметром 8 мм и высотой 6 мм. Следует отметить, что оба вида образцов имеют зернистую структуру, причем пленки сформированы вакуумным испарением, и размер зерен по результатам электронной микроскопии составляет 1–3 мкм, а таблетки изготовлены методом холодного прессования из порошка с размером гранул 3–5 мкм.

Выявлено аномальное изменение электрического сопротивления на начальном этапе окисления как для пленок, так и для компактированного материала, а дальнейшее окисление способствует капсулированию зерен PbSe диэлектрической оболочкой $PbSeO_3$ и плавному возрастанию сопротивления материала по мере окисления.

Кроме представленных методов исследования проведены также исследования *инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье диффузного отражения (DRIFTS)*, *проводимости на постоянном токе (ППТ)*, *электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС)*, *ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*, и на основании полученных результатов сделаны выводы.

Результаты более ранних работ авторов, связанные с окислением PbSe и частично изложенные в настоящей статье, находят поддержку и процитированы в публикациях коллег [30–41].

Так, в работе [30] показано, что при пассивировании модифицированных квантовыми точками пленок PbSe триметиламином, образуются продукты окисления PbO , SeO_2 и $PbSeO_3$, которые по составу совпадают с более ранними результатами авторов настоящей статьи [17], связанных с термическим окислением.

В других работах [31, 34], отжиг тонких пленок PbSe, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках Si с ориентацией (111) в атмосфере кислорода при различных температурах и времени объяснен с помощью работ авторов настоящей статьи [17, 42], а пассивирующим слоем в этом случае является $PbSeO_3$.

В работе [31] авторами также обнаружено значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции в отожженных пленках PbSe, которое может быть связано с ре-

комбинацией носителей заряда на интерфейсе пленки PbSe, образованном пассивированным слоем PbSeO₃.

В работе [32] был предложен сравнительно простой но эффективный способ стабилизации неустойчивых нанокристаллов PbSe на воздухе в течение нескольких дней с помощью постсинтетической обработки раствором NaI в метаноле с олеатом свинца(II) (который является химическим соединением соли свинца и олеиновой кислоты с формулой Pb(C₁₇H₃₃COO)₂). Здесь же показано, что механизм окисления нанокристаллов PbSe может быть объяснен с помощью технологических подходов авторов настоящей статьи [17].

Модель механизма фотопроводимости в отожженных поликристаллических пленках PbSe, рассмотренная в работе [33], может зависеть от свойств границы зерен, которые изучены ранее в работе авторов настоящей статьи [43].

Использование структурных и спектральных методов анализа, представленных в работе [35] позволило получить данные элементного и фазового состава пленок Pb–Se, полученных методом твердофазного синтеза. Здесь так же, как и в более ранних работах авторов настоящей статьи [44, 45] подтверждено, что исследуемые образцы в основном содержат две фазы PbSe и PbSeO₃.

В работе [36] были исследованы пленки PbSe, выращенные молекулярно-лучевой эпитаксией, которые в дальнейшем отожжены в квазизамкнутой среде без дополнительного доступа кислорода. С увеличением температуры отжига происходило увеличение количества пиков дифракции, наблюдаемых на рентгеновских спектрах. Как отмечается в работе, эти данные хорошо совпадают с результатами более ранних работ авторов настоящей статьи [17] и подтверждают важную роль кислорода при образовании дефектов и дислокаций, способствуя улучшению электрических и других свойств пленок.

Исходные тонкие пленки PbSe, полученные методом гидрохимического синтеза, но не обладающие фоточувствительностью, были исследованы в работе [37]. Для проведения сенсibilизации к ИК-излучению их в дальнейшем термически обрабатывали на воздухе. Изучено влияние условий термообработки на темновое сопротивление и вольтовую чувствительность пленок PbSe. В зависимости от условий термосенсibilизации свойства слоев изменялись в широком диапазоне. Основные результаты, связанные с методикой сенсibilизации пленок PbSe были объяснены с помощью более ранних технологических подходов авторов настоящей статьи [42].

В работе [38] исследовались поликристаллические пленки PbSe после активационного отжига в атмосфере кислорода. Как отмечено в работе, механизм окисления поликристаллических работ полностью согласуется с более ранними представлениями авторов настоящей статьи [42].

В работе [39] представлены результаты исследований полупроводниковых пленочных систем Pb–Se полученными методом твердотельного синтеза. Результаты исследования спектра отражения при температурах 300 К и 373 К показали, что нагревание приводит к увеличению коэффициента отражения в видимой области спектра. Этот результат в статье объясняется образованием новой фазы селенита свинца (PbSeO₃) с помощью ссылки [45] авторов настоящей статьи.

Нанокристаллы PbSe, привлекая широкое внимание благодаря разнообразию потенциальных применений, тем не менее, нуждаются в стабилизации из-за наблюдающихся деградационных явлений и нежелательных изменений электронных свойств на воздухе [40]. Для более подробного изучения и понимания этих свойств в работе проведена термическая обработка нанокристаллов PbSe на воздухе и для диагностики использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Отмечено, что хемосорбция кислорода может приводить к росту оксидного слоя на поверхности нанокристаллов PbSe, на которой могут протекать сложные химические процессы

окисления, а кинетика окисления может быть объяснена таким же образом, как это представлено в ссылке [17] авторов настоящей статьи.

В работе [41] изучалась структурная эволюция кубической суперрешетки PbSe, имеющий диаметр 6.6 нм, при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 350°C с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР). При нагревании от комнатной температуры до 110°C устойчивость кубической решетки сохранялась, но при превышении этой температуры суперрешетка PbSe начинала разлагаться, сначала теряя длинный поступательный порядок, а затем локальный позиционный порядок. При температурах, превышающих 168°C, нанокристаллы спекались и окислялись, превращаясь в нанодеревья PbSeO₃. Данный механизм окисления процитирован в этой работе и ранее подробно описан авторами настоящей статьи [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена структурная эволюция кубической фазы PbSe путем окисления кислородом воздуха и образование упорядоченной моноклинной фазы PbSeO₃.

Предложен метод получения композита $(1 - x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$, где $x = 0-1$, путем окисления кислородом воздуха полупроводниковых образцов PbSe в форме порошка, пленки или компактированного материала.

Впервые для структуры PbSeO₃ оценен фактор устойчивости по Гольдшмидту $t_{\text{PbSeO}_3} \approx 0.83$, и показано, что структура может быть отнесена к перовскитоподобной и обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

В композите $(1 - x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход, соответствующий закону Кюри–Вейсса, определена температура Кюри $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$, а также зарегистрированы аномально-высокие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах $\epsilon_{\text{н.ч.}} \approx 380-15000$ отн. ед. (при частотах от 1 кГц и ниже).

Рассчитана постоянная Кюри–Вейсса для фазового перехода $\text{PbSe} \rightarrow \text{PbSeO}_3$ ($C = \sim 1.5 \times 10^6$ °C) и по ее величине согласно теории Девоншира оценен тип фазового перехода, который отнесен к переходам смещения.

Показана принципиальная возможность формирования мельчайших (вплоть до нанометровых) зерен PbSe в диэлектрической матрице PbSeO₃.

Обнаружение в исследуемом композите $(1 - x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ позисторного эффекта, наличие слоя аморфного биселенита $\text{Pb}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности, а также низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода предрасполагают к изготовлению на его основе чувствительных сенсорных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou Y., Wu C., Yang D., Ye T., Honavar V.G., van Duin A.C.T., Wang K., Priya S. Two-dimensional hybrid organic–inorganic perovskites as emergent ferroelectric materials // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. 060906. P. 1–16.
2. Kuroiwa Y., Kim S., Fujii I., Ueno S., Nakahira Y., Moriyoshi C., Sato Y., Wada S. Piezoelectricity in perovskite-type pseudo-cubic ferroelectrics by partial ordering of off-centered cations // *Communications materials.* 2020. V. 71. № 1. P. 1–8.
3. Ivanov S.A., Stash A.I., Riekehr L., Chen Y.-S., Ye Z.-G. Structure of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ single crystals with partial cation order // *Scientific Reports.* 2020. V. 10. 14567. P. 1–15.
4. Kyvatkovskii O.E. Point Defects in Ferroelectrics with Perovskite Structure // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2010. V. 74. № 9. P. 1190–1197.
5. Xu L., Wang Z., Su B., Wang C., Yang X., Su R., Long X., He C. Origin of Structural Change Driven by A-Site Lanthanide Doping in ABO₃-Type Perovskite Ferroelectrics // *Crystals.* 2020. V. 10. 434. P. 1–12.
6. Tyunina M. Oxygen Vacancies in Perovskite Oxide Piezoelectrics // *Materials.* 2020. V. 13. 5596. P. 1–11.

7. Celano U., Gomez A., Piedimonte P., Neumayer S., Collins L., Popovici M., Florent K., McMitchell S.R.C., Favia P., Drijbooms Ch., Bender H., Paredis K., Di Piazza L., Jesse S., Houdt J.V., van der Heide P. Ferroelectricity in Si-Doped Hafnia: Probing Challenges in Absence of Screening Charges // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. 1576. P. 1–15.
8. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Sergeev M.M. Electrical and Optical Properties of Laser-Induced Structural Modifications in PbSe // *Films. Appl. Sci.* 2022. V. 12. 10162.
9. Thambidurai M., Jang Y., Shapiro A., Yuan G., Xiaonan H., Xuechao Y., Wang Q.J., Lifshitz E., Demir H.V., Dang C. High performance infrared photodetectors up to 2.8 μm wavelength based on lead selenide colloidal quantum dots // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. № 7. P. 2326–2335.
10. Maraeva E., Maximov A., Permiakov N., Moshnikov V. Thermodynamic Analysis and Experimental Study on the Oxidation of PbX (X = S, Se) Nanostructured Layers // *Micromachines*. 2022. V. 13. 1209.
11. Kovalyuk V., Sheveleva E., Auslender M., Goltsman G., Shneck R., Dashevsky Z. Polycrystalline PbTe:In Films on Amorphous Substrate: Structure and Physical Properties // *Materials* 2022. V. 15. P. 8383.
12. Abouelkhair H., Figueiredo P.N., Calhoun S.R., Fredricksen C.J., Oladeji I.O., Smith E.M., Cleary J.W., Peale R.E. Ternary lead-chalcogenide room-temperature mid-wave infrared detectors grown by spray-deposition // *MRS Adv.* 2018. № 3. P. 291–297.
13. Spivak, Y.M. Kononova, I.E. Kononov, P.V. Moshnikov, V.A. Ignat'ev, S.A. The Architectonics Features of Heterostructures for IR Range Detectors Based on Polycrystalline Layers of Lead Chalcogenides // *Crystals*. 2021. V. 11. 1143.
14. Kellermann K., Zimin D., Alchalabi K., Gasser P., Pikhtin N.A., Zogg H. Optically pumped lead-chalcogenide midinfrared lasers on Si substrates // *J. Applied Physics*. 2003. V. 94. № 11. P. 7053–7058.
15. Wang Y., Bai X., Wang T., Yan L., Zhang T., Zhang Y., Yu W.W. Efficient near-infrared light-emitting diodes based on liquid PbSe quantum dots // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. № 21.
16. Yuan L., Michaels H., Roy R., Johansson M., Öberg V., Andruszkiewicz A., Zhang X., Freitag M., Johansson E.M.J. Four-Terminal Tandem Solar Cell with Dye-Sensitized and PbS Colloidal Quantum-Dot-Based Subcells // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. № 3. P. 3157–3161.
17. Tomaev V.V., Makarov L.L., Solomennikov A.A., Tikhonov P.A. Oxidation Kinetics of Lead Selenide // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. № 4. P. 349–355.
18. Tomaev V.V., Syrkov A.G. Structure-Properties Correlation of Lead Selenide-Lead Selenite Composite // *Key Engineering Materials*. 2020. Zurich. V. 854. (Jul): P. 39–44.
19. Tomaev V.V. Ferroelectric Phase Transition in the PbSe + PbSeO₃ Composite // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 6. P. 660–667.
20. Ravich Y.I., Efimova B.A., Smirnov I.A. *Semiconducting Lead Chalcogenides*. N.Y.: Plenum Press, 1970. P. 85–216.
21. Kyatkovskii O.E. Microscopic theory of lattice instability in displacive type ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1994. V. 153. № 1. P. 201–206.
22. Kyatkovskii O.E. On Local-Field Effects in Semiconductors and Dielectrics // *Fizika Tverdogo Tela*. 1985. V. 27. № 9. P. 2673–2682.
23. Kyatkovskii O.E. Dipole-Dipole Interactions in Crystals and Ferroelectric Properties of A⁴B⁶ Compounds // *Fizika Tverdogo Tela*. 1986. V. 28. № 4. P. 983–990.
24. Volkov B.A., Pankratov O.A. Crystal structures and symmetry of the electron spectrum of IV-VI semiconductors // *JETP*. 1978. V. 48. № 10. P. 687–696.
25. Volkov B.A. Pankratov O.A. Electronic structure of point defects in A⁴B⁶ semiconductors // *JETP*. 1984. V. 88. № 1. P. 280–293.
26. Патент 2155830 Российская Федерация, МПК С30В29/46 С30В23/02 С30В23/00. Способ приготовления шихты для получения твердых растворов халькогенидов свинца и олова парофазными методами: № 97111930/12: заявл. 09. 07.1997: опубли. 10.09.2000 / Бестаев М.В., Махин А.В., Мошников В.А., Томаев В.В. 9 с.
27. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1972. 528 с.
28. Колобков Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Metallurgia, 1975. 456 с.
29. Термические константы веществ. Справочник. Под. Ред. Глушко В.П., М.: Изд. ВИНТИ, 1965–1966.
30. Ueda S.T., Kwak I., Abelson A., Wolf S., Qian C., Law M., Kummel A.C. Electronic passivation of PbSe quantum dot solids by trimethylaluminum vapor dosing // *Applied Surface Science*. 2020. V. 513. 145812. P. 1–8.
31. Zhao F., Mukherjee S., Ma J., Li D., Elizondo S.L., Shi Z. Influence of oxygen passivation on optical properties of PbSe thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. 211110. P. 1–3.
32. Peters J.L., van der Bok J.C., Hofmann J.P., and Vanmaekelbergh D. Hybrid Oleate–Iodide Ligand Shell for Air-Stable PbSe Nanocrystals and Superstructures // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 7. P. 5808–5815.

33. *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. P. 61–64.
34. *Zhao F., Ma J., Li D., Mukherjee S., Bi G., Shi Z.* Influence of Oxygen Post-Growth Annealing on Optical and Electrical Properties of PbSe Thin Films // *J. Electronic Materials*. 2009. V. 38. № 8. P. 1661–1665.
35. *Разина А.Г., Казаков В.А., Ашмарин А.А., Кочаков В.Д.* Исследование состава пленочной системы Pb–Se и изменений ее структуры под действием температуры // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. 2018. 20(5–6). С. 129–140.
36. *Yan S., Yang Q., Feng S., Shen J., Yang J., Tang L., Leng C., Zhou D.* Effect of Air Atmosphere Sensitization on Formation of PbSe p–n Junctions for High-Performance Photodetectors // *J. Electronic Materials*. 2020. V. 49. № 8.
37. *Третьякова Н.А.* Исследование режимов термосенсибилизации пленок селенида свинца, полученных методом гидрохимического синтеза // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2014. № 7. С. 14–17.
38. *Dashevsky Z., Kasiyan V., Radovsky G., Shufer E., Auslender M.* Mid-infrared photoluminescence of PbSe film structures up to room temperature // *Proc. of SPIE*. 2008. V. 7142 71420L-1-12.
39. *Razina A.G.* Thermochromism of the semiconductor film system Pb–Se // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2019. V. 20. № 5–6. P. 129–140.
40. *Peng X., Abelson A., Wang Y., Qian C., Shangguan J., Zhang Q., Yu L., Yin Z.-W., Zheng W., Bustillo K. C., Guo X., Liao H.-G., Sun S.-G., Law M., Zheng H.* In Situ TEM Study of the Degradation of PbSe Nanocrystals in Air // *Chem. Mater*. 2019. V. 31. № 1. P. 190–199.
41. *Goodfellow B.W., Patel R.N., Panthani M.G., Smilgies D.-M., Korgel B.A.* Melting and Sintering of a Body-Centered Cubic Superlattice of PbSe Nanocrystals Followed by Small Angle X-ray Scattering // *J. Phys. Chem. C. Nanomater Interfaces*. 2011. V. 115. № 4. P. 6397–6404.
42. *Popov V.P., Tikhonov P.A., Tomaev V.V.* Investigation into the Mechanism of Oxidation on the Surface of Lead Selenide Semiconductor Structures // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. V. 29. № 5. P. 494–500.
43. *Tomaev V.V., Miroshkin V.P., Gar'kin L.N., Tikhonov P.A.* Dielectric properties and phase transition in the PbSe + PbSeO₃ composite material // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. V. 31. № 6. P. 812–819.
44. *Томашев В.В., Мирошкин В.П., Гарькин Л.Н.* Влияние технологии изготовления двухфазного композита состава PbSe + PbSeO₃ на его сопротивление // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32. № 5. С. 789–794.
45. *Томашев В.В., Мазур А.С., Гревцев А.С.* Исследование процесса термического окисления селенида свинца методами ЯМР и РФА // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43. № 1. С. 99–105.