

На правах рукописи

Шаталова Татьяна Борисовна



**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  И  $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2003

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета  
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

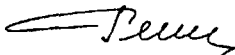
- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Зломанов В.П.
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор  
Пархоменко Ю.Н.  
  
доктор химических наук  
Шелимова Л.В.
- Ведущая организация:** Московский институт электронной техники  
(технический университет)

Защита диссертации состоится 19 сентября 2003 года в 15.30 на заседании  
Диссертационного Совета Д. 501.001.51 при Московском государственном  
университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2. Ленинские  
горы, д.1., стр.3, химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан Решетова 2003 г.

Ученый секретарь совета,  
кандидат химических наук



Решетова Л.Н.

2003-A  
13016

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Халькогениды германия, олова и свинца (соединения  $A^{IV}B^{VI}$ ) – один из классов базовых материалов современной оптоэлектроники. Монокристаллы и гетероструктуры на основе теллурида свинца применяются для изготовления лазеров и фотоприемников, работающих в ИК-области спектра. поликристаллические теллуриды свинца и германия - основные компоненты термогенераторов. Модифицированные поликристаллические пленки являются материалом для фотоприемников. Ширина запрещенной зоны соединений  $A^{IV}B^{VI}$  может изменяться в зависимости от состава твердого раствора: легирование их различными примесями позволяет модифицировать энергетический спектр, что приводит к появлению необычных эффектов, таких как, например, переходы типа металл-диэлектрик, долговременные релаксационные процессы при выведении электронной системы из равновесия и др. [1,2]. Ряд примесей (*In, Ga*, переходные элементы) при введении их в кристаллическую матрицу халькогенидов свинца или твердых растворов проявляют схожие свойства, например, переменную валентность. Это свидетельствует о влиянии матрицы на энергетический спектр вводимой примеси. Всестороннее изучение физико-химических свойств кристаллической матрицы необходимо для понимания фундаментальных аспектов поведения примеси. Таким образом, исследование свойств твердых растворов на основе соединений группы  $A^{IV}B^{VI}$  является актуальной задачей.

При образовании твердых растворов происходит изменение локального окружения атомов в кристаллической решетке, что приводит к изменению электронного спектра вещества. Для выявления корреляций между электронной структурой атомов и электрофизическими свойствами твердых растворов необходимы данные по зарядовому состоянию атомов. С локальной структурой твердого тела и зарядовым состоянием атомов связан процесс твердофазной диффузии. Изучение диффузионных процессов позволяет выяснить фундаментальные для неорганической химии вопросы, такие как установление типа точечных дефектов, преобладающих в исследуемых материалах, механизмов массопереноса основных компонентов и примесей.



Исследование реакций на поверхности полупроводников, в частности взаимодействия "твердое-газ", представляется актуальной задачей. Важным с практической точки зрения является исследование процесса окисления поверхности полупроводниковых материалов кислородом воздуха. Применение современных методов исследования поверхности твердых тел, например, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с другими методами, позволяет решать такие фундаментальные задачи, как идентификация продуктов окисления, установление механизмов взаимодействия на атомном уровне, выявление элементов структуры поверхности (точечные и протяженные дефекты, микрорельеф и т.д.), которые ответственны за ее реакционную способность.

**Цели настоящей работы:**

- Синтез кристаллов  $PbTe$ ,  $SnTe$ ,  $GeTe$  и твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ ,  $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .
- Определение условий синтеза гетероструктур  $GeTe/BaF_2$  и  $GeTe/PbTe$ , характеристика структурных и электрофизических параметров пленок.
- Определение зарядового состояния германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с  $x \leq 0.15$ .
- Исследование диффузии германия в теллуридах свинца и олова при введении диффузанта из газовой фазы и из пленки.
- Изучение процессов, происходящих при взаимодействии поверхности монокристаллов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с компонентами воздуха.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с  $x=0.05-0.15$  ( $x$  – мольная доля  $GeTe$ ). При постановке задачи предполагалось, что поведение германия в этих твердых растворах неодинаково, поскольку разница радиусов атомов свинца и германия гораздо больше, чем олова и германия. Кроме того, теллуриды олова и германия более схожи между собой чем теллуриды свинца и германия по таким параметрам, как форма и ширина области гомогенности, концентрация дырок, температура плавления, основные термодинамические функции и др.

**Научная новизна.** В настоящей работе впервые

- синтезированы гетероструктуры  $GeTe/BaF_2$  и  $GeTe/PbTe$ , охарактеризованы их структурные и электрофизические параметры:

- получены значения эффективных зарядов атомов германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$ ;
- определены коэффициенты диффузии германия в монокристаллических теллуридах свинца и олова и энергия активации процесса диффузии;
- определены продукты, образующиеся при взаимодействии поверхности монокристаллов  $GeTe$ ,  $SnTe$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с кислородом воздуха при комнатной температуре, предложен механизм процесса окисления.

Практическая значимость работы. Данные по зарядовому состоянию атомов необходимы при выявлении корреляций между электронной структурой атомов и электрофизическими свойствами твердых растворов. Коэффициенты диффузии атомов являются фундаментальными характеристиками, которые могут быть использованы для оптимизации условий синтеза полупроводниковых материалов, обладающих определенным набором физико-химических свойств. Результаты исследования окисления поверхности образцов могут быть полезны при выборе материалов контактов и способа их коммутирования в процессе изготовления полупроводниковых приборов.

На защиту выносятся следующие положения:

- Значения эффективных зарядов атомов германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .
- Значения коэффициентов диффузии германия в монокристаллических  $SnTe$  и  $PbTe$ , полученные при введении диффузанта из газовой фазы и из пленки.
- Механизм окисления и состав продуктов, образующихся при взаимодействии поверхности монокристаллов  $GeTe$ ,  $SnTe$ ,  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с кислородом воздуха при комнатной температуре.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались на национальных и международных конференциях, в том числе VIII научно-технической конференции "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов" (Ужгород, 1994), X конференции по высокочистым веществам (Нижний Новгород, 1995), V-VIII European Conference's on Solid State Chemistry (Montpellier, 1995, Zurich, 1997, Prague, 2000, Oslo, 2001), "Physical problems in material science of semiconductors" (Chemnitz, 1995), XIII и

XIV International Symposium on the Reactivity of Solids (Hamburg, 1996, Budapest, 2000), "Material science and material properties for infrared optoelectronics" (Uzhgorod, 1996), Vth International Workshop "High-temperature superconductors and novel inorganic materials and engineering" (Moscow, 1998), Material Research Society meeting (San Francisco, 1998), Международных конференциях студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-97" (Москва, 1997) и "Ломоносов-98" (Москва, 1998), XI Симпозиуме "Современная химическая физика" (Туансе, 1999), 9 European Conference on Application of Surface and Interface Analysis (Avignon, 2001). По теме диссертации опубликовано 5 научных статей и 17 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Текст диссертации состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Первая глава содержит обзор литературных данных по характеристике исследуемых бинарных теллуридов и фазовым диаграммам квазибинарных систем; во второй главе приводятся методики исследования, использованные в работе. Каждая из четырех последующих глав содержит обзор литературы по рассматриваемой в данной главе проблеме, экспериментальную часть и обсуждение результатов. Работа изложена на 143 страницах, включает 38 рисунков, 38 таблиц и 102 библиографических ссылки.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность н.с. Яшиной Л.В. и в.н.с. Штанову В.И. за внимательное отношение к работе, всестороннюю помощь и поддержку в проведении исследований и обсуждении результатов. Глубокая благодарность Бобруйко В.Б. за ценные замечания, высказанные при обсуждении диффузионных экспериментов. Автор признателен профессору Санкт-Петербургского государственного университета Макарову Л.Л., доценту Московского института стали и сплавов Кобелевой С.П., Тихонову Е.В., н.с. Козловскому В.Ф. за помощь в проведении рентгеноэмиссионного, фотоэлектронного и рентгенодифрактометрического исследования образцов, асп. Санкт-Петербургского электротехнического университета Бондокову Р. за помощь в синтезе гетероструктур. Искренняя признательность сотрудникам лаборатории

физики и химии полупроводников за доброжелательное отношение, поддержку и помощь в повседневной работе.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

**Глава 1** содержит обзор литературных данных по характеристике теллуридов свинца, олова и германия (область гомогенности, кристаллическая структура, состав пара над твердой фазой, характер химической связи) и фазовым диаграммам квазибинарных систем  $PbTe-GeTe$  и  $SnTe-GeTe$ .

В **главе 2** описываются методики исследования, использованные в работе.

Отклонение от стехиометрии в образцах определяли по концентрации основных носителей заряда, рассчитанной из измерения постоянной Холла и коэффициента термо-э.д.с. Мольный состав  $x$  твердых растворов – методами локального рентгеноспектрального анализа (прибор Camebax с приставкой Microbeam JXA-840), масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц (прибор INA-3, Leybold, Германия), а также при помощи рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4), используя зависимость параметра элементарной ячейки от состава твердого раствора.

Структурные характеристики кристаллов и пленок исследовали методами электронной и оптической микроскопии (микроскопы JEM 2000 FX II, Jeol, МИИ-4 и МБС-10 соответственно). Толщину пленок определяли по интерференционной картине в микроскопе МИИ-4 или при помощи профилометра Talystep.

Зарядовое состояние атомов германия изучали с использованием методов рентгеновской эмиссионной спектроскопии (кристалл-дифракционный спектрометр с фокусировкой по Кошуа) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр ESCALAB МК-II, а также линия RYBL с использованием полусферического анализатора CLAM-4 в синхротронном центре BESSY (Берлин, Германия)). Процесс окисления образцов исследовали при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

**Глава 3** посвящена описанию синтеза образцов и их характеристике.

Поликристаллические образцы готовили сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Монокристаллы теллуридов свинца и германия и твердого раствора  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  выращивали по методу пар-

жидкость-кристалл, для синтеза кристаллов теллурида олова и  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  применяли метод вертикально-направленной кристаллизации. Гетероструктуры  $GeTe/BaF_2$  и  $GeTe/PbTe$  получали методом "горячей стенки".

Синтезированные монокристаллы не содержали включений, видимых в оптический микроскоп, обладали высоким структурным совершенством (плотность дислокаций не превышала значения  $2.6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ ), что позволило применять их для решения поставленных в данной работе задач.

Для выбора условий синтеза гетероструктур  $GeTe/PbTe$  проводили предварительные эксперименты, используя в качестве подложек фторид бария. Варьируемыми параметрами синтеза были температура испарения шихты (686-724K), температура подложки (423-603K) и время напыления пленок (10-20 мин.). Среднюю линейную скорость роста пленок рассчитывали по формуле:  $v=d/t$  ( $d$  – толщина пленок,  $t$  – время синтеза). Установлено, что в исследуемом диапазоне экспериментальных параметров скорость роста пленок практически не зависит от температуры подложки. Зависимость логарифма скорости роста от обратной температуры испарения носит линейный характер (рис.1, прямая 1), что свидетельствует о лимитирующей роли процесса испарения. Теоретическую скорость испарения (рис.1, прямая 2) рассчитывали по уравнению Герца-Кнудсена.

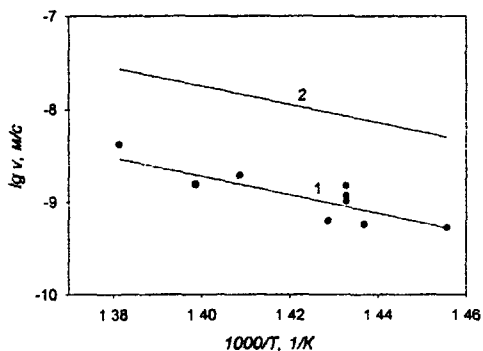


Рис.1. Зависимость скорости роста пленок  $GeTe/BaF_2$  от температуры испарения: 1 - экспериментальные данные; 2 - расчет.

Экспериментальное значение скорости роста ниже рассчитанного, что может быть связано с отклонением экспериментальных параметров от идеальных, а именно, с неравенством нулю давления, которое соответствует обратному потоку молекул из газовой фазы на поверхность испарения шихты. Занижение экспериментально наблюдаемой скорости роста может быть также обусловлено рассеянием



испаряемого вещества в вакуум, реиспарением растущей пленки, различием между площадями испарения и конденсации.

По результатам предварительных экспериментов выбрали условия синтеза гетероструктур  $GeTe/PbTe$  - температура испарения 715K, температура конденсации 423-603K, время напыления 10-80 мин. Для изготовления подложек монокристалл  $PbTe$  разрезали на шайбы, которые затем шлифовали абразивом  $Al_2O_3$  и полировали щелочным раствором ферроцианида калия.

Визуально полученные пленки были матовыми. Исследование, проведенное путем электронной микроскопии, показало, что пленки являются поликристаллическими и не содержат включений, при этом пленки  $GeTe/PbTe$  состоят из кристаллитов четкой формы, ориентированных треугольными гранями параллельно плоскости подложки (рис.2а), а кристаллиты пленок  $GeTe/BaF_2$  не имеют четкой огранки (рис.2б).

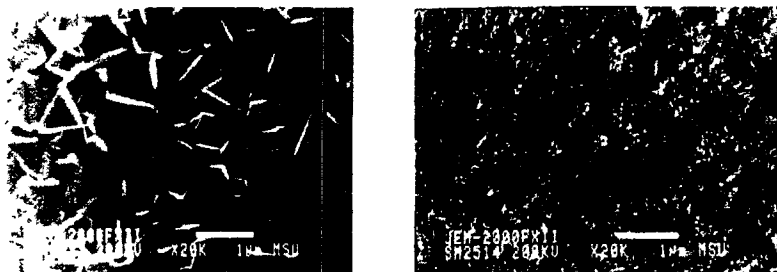


Рис.2. Микрофотографии пленок а)  $GeTe/PbTe$ ; б)  $GeTe/BaF_2$ . Увеличение 20 000.

Распределение кристаллитов по размерам достаточно узкое. Из этого можно сделать вывод, что зарождение центров кристаллизации пленки происходит быстро и по всей площади подложки, далее пленка растет за счет укрупнения уже имеющихся кристаллитов, а не образования новых.

Пленки  $GeTe$  содержат только одну фазу – ромбоэдрическую, устойчивую при температуре синтеза. Интенсивность линий с индексами (00l) на дифрактограммах всех образцов существенно больше, чем для объемного  $GeTe$ . Это свидетельствует о том, что пленки являются текстурированными в направлении (001).

При понижении температуры синтеза коэффициент термо-э.д.с. пленок уменьшается, причем при более высокой температуре он соответствует составу  $GeTe$  с избытком германия, а при более низких – с избытком теллура. Значения концентрации носителей заряда для пленок, синтезированных при более высокой температуре подложки, также свидетельствуют о близости состава пленок таких пленок к металлической границе области гомогенности  $GeTe$ . Подвижность носителей заряда характерна для данного класса поликристаллических материалов.

### Глава 3. Изучение зарядового состояния атомов германия в твердых растворах $Pb_{1-x}Ge_xTe$ и $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .

#### 3.1. Результаты, полученные методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

Эффективный заряд  $Q_{eff}$  атомов германия определяли для твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  ( $x=0.07; 0.10; 0.15$ ) и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  ( $x=0.05; 0.10$ ), в качестве образцов сравнения использовали  $GeTe$  и  $GeO_2$ . Все образцы были однофазными. Типичный пример  $K\alpha_1$ -линии германия представлен на рис.3.

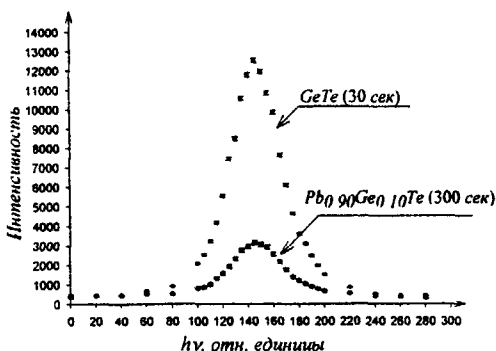


Рис.3. Типичный вид  $K\alpha_1$ -линии германия.

Значения химических сдвигов  $\delta$  для рентгеновских эмиссионных линий  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  германия в исследуемых образцах (табл. 1) находили как смещение их максимумов относительно линий для элементарного германия.

Из величины  $\delta$  с использованием модели изолированного иона рассчитали значения эффективных зарядов атомов германия в образцах, приведенные в таблице 1.

Эффективные заряды атомов германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  выше, чем в теллуриде германия, однако значительно ниже, чем в  $GeO_2$ . Увеличение заряда атома может быть обусловлено переходом части атомов

германия из двухвалентного состояния в четырехвалентное при образовании твердых растворов. Пики эмиссионного спектра значительно шире, чем величина наблюдаемых химических сдвигов, поэтому различные состояния атомов в эмиссионном спектре неразрешимы.

Таблица 1.

Значения химических сдвигов ( $\delta$ ) для линий  $Ge-K\alpha_1$  и  $Ge-K\alpha_2$  относительно элементарного германия и эффективные заряды атомов германия.

Образец	$\delta K\alpha_2$ , мэВ	$\delta K\alpha_1$ , мэВ	$Q_{эфф}$
$Pb_{0.97}Ge_{0.07}Te$	$109 \pm 5$	$109 \pm 6$	$0.78 \pm 0.02$
$Pb_{0.90}Ge_{0.10}Te$	-	$185 \pm 9$	$1.3 \pm 0.1$
$Pb_{0.85}Ge_{0.15}Te$	$126 \pm 9$	$143 \pm 4$	$0.92 \pm 0.06$
$Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$	-	$126 \pm 7$	$1.0 \pm 0.1$
$Sn_{0.90}Ge_{0.10}Te$	$140 \pm 22$	$136 \pm 19$	$1.03 \pm 0.03$
$Ge_{0.497}Te_{0.503}$ (монокрист.)	$68 \pm 2$	$86 \pm 2$	$0.54 \pm 0.05$
$Ge_{0.493}Te_{0.507}$ (поликрист.)	$88 \pm 4$	$95 \pm 7$	$0.65 \pm 0.05$
$\alpha-GeO_2$		$269 \pm 8$	$1.57 \pm 0.03$

Кроме того, при образовании твердых растворов расстояния между атомами германия и теллура изменяются по сравнению с межатомными расстояниями в теллуриде германия, что также может приводить к изменению эффективного заряда атомов германия в твердых растворах.

### 3.2. Результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В отличие от рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет разрешить различные зарядовые состояния атомов в веществе. Исследование состояния германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  ( $x=0.025; 0.06; 0.07$ ) и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  ( $x=0.05$ ) проводили на монокристаллических образцах. В качестве репера использовали теллурид германия. Поверхность образцов готовили путем скальвания в вакууме спектрометра.

Значения энергии связи электронов, определенные при записи аналитических пиков, приведены в таблице 2. В твердом растворе  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$  пик  $Ge 2p_{3/2}$  смещен в область больших значений энергии связи по сравнению с  $GeTe$ , т.е. атомы германия в твердом растворе обладают повышенным

Таблица 2.

Энергия связи электронов (для  $Al K_{\alpha}$  излучения).

Образец	Энергия связи, $E_{св} \pm 0.2$ , эВ.			
	$Ge 2p_{3/2}$	$Te 3d_{5/2}$	$Pb 4f_{7/2}$	$Sn 3d_{5/2}$
$Pb_{0.94}Ge_{0.06}Te$	1217.8	571.4	137.8	
$Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$	1217.7	571.5	137.7	
$Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$	1218.2	572.4		485.5
$GeTe$	1217.5	571.8		

положительным зарядом, что не противоречит данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Пик  $Sn 3d_{5/2}$  в случае  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$  сдвинут в сторону меньших значений энергии связи по сравнению со  $SnTe$ , таким образом, атомы олова в твердом растворе  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$  имеют меньший положительный заряд, что, вероятно, компенсирует повышенный заряд на атомах германия. Значения энергии связи для пиков  $Te 3d_{5/2}$  в  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$  и  $SnTe$  совпадают в пределах ошибки. В случае твердого раствора  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  повышенный отрицательный заряд по сравнению с  $PbTe$  наблюдается у атомов теллура, в то время как значение энергии связи для пика  $Pb 4f_{7/2}$  совпадает в пределах ошибки с таковой в  $PbTe$ .

Что касается аналитической линии  $Ge 2p_{3/2}$  в твердом растворе  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , при аппроксимации спектра возникают трудности, связанные с вычитанием фона. Применяемый обычно метод Ширли в данном случае непригоден, поскольку наклон линии фона до и после пика неодинаков. При вычитании фона другим способом (линейно или полиномиально) большое влияние на результат оказывает выбор начальной и конечной точек пика. На рисунке 4 приведены примеры обработки спектра  $Ge 2p_{3/2}$  образца  $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$  при различных вариантах выбора граничных точек.

При выборе граничных точек первым способом (рис.4а) из спектра выделяется один пик (неудовлетворительно описывающий спектр), энергия связи для которого соответствует состоянию германия в теллуриде германия. Если конечную точку спектра выбрать иным образом, можно выделить две (рис.4б) и более компоненты с более высоким значением энергии связи. Следует отметить, что в спектре  $Ge 2p_{3/2}$  для образцов  $GeTe$  и  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$  дополнительные компоненты пика не выделяются при любом выборе граничных точек, в то время

как вид спектра, записанного для нескольких образцов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  с  $x=0.06$  и  $0.07$  воспроизводится.

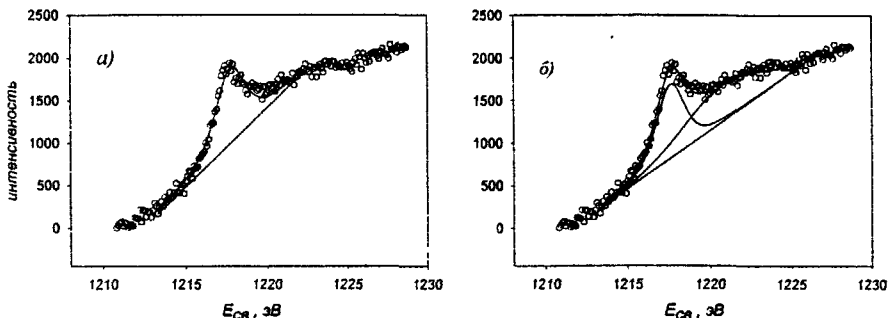


Рис. 4. Результаты обработки пика  $Ge\ 2p_{3/2}$  при выделении  
а) одной компоненты; б) двух компонент.

Поскольку аналитическая линия германия имеет низкую интенсивность и расположена в области спектра с высоким уровнем фона, для образца  $Pb_{0.975}Ge_{0.025}Te$  с использованием синхротронного источника излучения проводили исследование области спектра, в которой расположена линия  $Ge\ 3d_{5/2}$ . У пика  $Ge\ 3d_{5/2}$  также кроме основной компоненты, отвечающей состоянию германия в  $GeTe$ , обнаружены дополнительные со стороны больших значений энергии связи (рис.5). Возникновение дополнительных компонент с положительным химическим

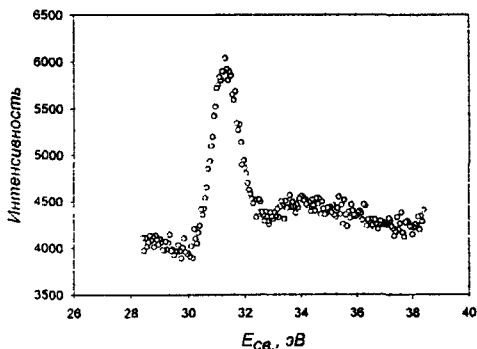


Рис. 5. Линия  $Ge\ 3d_{5/2}$ .

сдвигом в спектрах  $Ge\ 2p_{3/2}$  и  $Ge\ 3d_{5/2}$  может свидетельствовать о наличии в твердом растворе  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  атомов германия как в состоянии  $Ge^{2+}$ , так и в других, более электроположительных состояниях. Общий повышенный положительный заряд на атомах германия, вероятно, компенсируется повышенным отрица-

тельным зарядом на атомах теллура.

### Глава 5. Исследование диффузии германия в кристаллах $PbTe$ и $SnTe$ .

В работе изучалась диффузия германия в монокристаллические теллурид свинца с концентрацией дырок  $p=9.3 \cdot 10^{17} + 2.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и теллурид олова ( $p=10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Для введения диффузанта из газовой фазы полированные шайбы  $PbTe$  и  $SnTe$  отжигали в парах двухфазной шихты  $GeTe+Ge$ , которую использовали с целью фиксирования давления теллурида германия в процессе отжига. Для введения диффузанта из пленки проводили отжиги гетероструктур  $GeTe/PbTe$ . В этом случае необходимо учитывать тот факт, что существенные диффузионные взаимодействия могут иметь место в процессе выращивания пленки, если температура роста достаточно высокая. Проведенное методом масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц исследование распределения компонентов гетероструктуры  $GeTe/PbTe$ , синтезированной при температуре 603K (максимальная температура синтеза пленок в настоящей работе) показало, что заметной диффузии в процессе синтеза пленок при температурах подложки до 603K не происходит.

Поскольку для твердых растворов  $(Pb_{1-x}Ge_x)_{1-\delta}Te_{1+\delta}$  и  $(Sn_{1-x}Ge_x)_{1-\delta}Te_{1+\delta}$  коэффициент диффузии является функцией температуры, состава твердого раствора  $x$  и отклонения от стехиометрии  $\delta$ , которые необходимо контролировать в процессе отжига, условия проведения отжигов оптимизировали с учетом термодинамических свойств исследуемых систем и кинетических особенностей процессов, происходящих при отжиге. Температурный режим выбирали исходя из  $P$ - $T$ - $x$  фазовых диаграмм систем  $PbTe-GeTe$  и  $SnTe-GeTe$ . Давление буферного газа аргона, необходимое для предотвращения пересублимации образца в более холодную зону при политермических отжигках, оценивали при помощи кинетической модели отжигов путем сопоставления характерных времен переноса в газовой и твердой фазе. Время отжигов варьировали в зависимости от задаваемой длины профиля распределения германия.

Для регистрации коротких (в несколько микрометров) профилей распределения германия применяли метод масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц, в случае протяженных профилей, длиной до нескольких

десятков микрометров, использовали локальный рентгено-спектральный анализ и послыйный рентгенодифрактометрический анализ (ПРДА).

При использовании метода ПРДА с поверхности образцов путем химико-механической полировки снимали слои толщиной больше 5 мкм, затем записывали отражение  $\beta$ -линии с индексами (800) от поверхности образца. Толщину снимаемого слоя вычисляли по убыли массы, предварительно определив площадь шайбы. Состав поверхностного слоя определяли по концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .

Из профилей концентраций вычисляли коэффициенты диффузии германия. В случае введения диффузанта из газовой фазы, для расчета применяли формулу, отвечающую решению уравнения 2-го закона Фика для постоянной концентрации на поверхности, при введении диффузанта из пленки использовали решение для случая диффузии из бесконечно тонкого слоя. Результаты расчета коэффициента диффузии германия в монокристаллических теллуридах свинца и олова представлены на рис.6 в виде температурной зависимости  $D$ . Для сравнения на рисунке также приведены результаты исследования диффузии олова в теллуриде свинца, полученные в работе [3].

Исследование диффузии германия в теллуридах свинца и олова позволило выявить следующие закономерности.

При введении германия путем отжига гетероструктур  $GeTe/PbTe$  в условиях полной диффузии пленки в подложку значения коэффициента диффузии германия совпадает с результатами, полученными при создании диффузионных образцов путем введения диффузанта в монокристаллы  $PbTe$  из газовой фазы.

Коэффициент диффузии германия увеличивается с увеличением концентрации дырок в исходных теллуридах свинца и олова, что свидетельствует об участии вакансий в процессе диффузии. Обнаружено аномально высокое значение энергии активации в случае диффузии германия в теллуриде свинца по сравнению с диффузией германия в теллуриде олова и диффузией изоэлектронного аналога германия – олова – в теллуриде свинца (см. рис.6). Высокое значение энергии активации может быть обусловлено тем, что в твердом

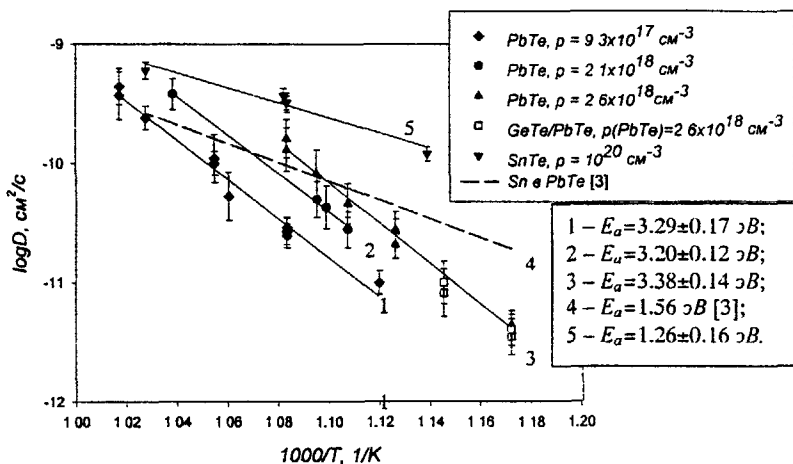


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента диффузии германия в кристаллах PbTe и SnTe.

растворе  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  атомы германия имеют повышенный эффективный заряд, что может существенно усложнять механизм диффузии вследствие влияния возникающего внутреннего электрического поля. Это приводит к уменьшению коэффициента диффузии и к увеличению энергии активации процесса. В случае твердого раствора  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  реализуется преимущественно вакансионный механизм диффузии, на который наличие атомов германия с повышенным зарядом может не оказывать существенного влияния, поскольку в данном твердом растворе концентрация вакансий значительно больше, чем в  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ .

**Глава 6. Изучение окисления поверхности кристаллов твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .** Атомы германия с повышенным зарядом могут играть роль активных центров при взаимодействии твердых растворов с газовой фазой, в частности, при окислении. Настоящая глава посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  при взаимодействии с воздухом.

Окислению подвергали монокристаллы  $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$  и  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$ . В качестве образцов сравнения использовали монокристаллы теллуридов германия и олова и твердого раствора  $Sn_{0.11}Ge_{0.89}Te$ . Образцы окисляли кислородом воздуха



при комнатной температуре в течение различного времени, периодически анализируя поверхность. Кроме того, проводили запись спектров образцов после их хранения в вакууме. Спектры обрабатывали статистически путем их описания функциями Фойта и Гаусса.

### 6.1. Окисление поверхности теллуридов германия и олова

Эксперименты показали, что через 5 минут экспозиции на воздухе содержание окисленной компоненты в спектрах  $Ge\ 2p_{3/2}$  и  $Sn\ 3d_{5/2}$  составляет 50 и 77% соответственно. При этом энергия связи для окисленной компоненты пика  $Ge\ 2p_{3/2}$  соответствует состоянию германия в  $GeO_2$ , а для пика  $Sn\ 3d_{5/2}$  - в  $SnO_2$ . Поверхностно расположенный теллур полностью не окисляется даже после длительного (в течение 5.5 месяцев) хранения на воздухе. Таким образом, атомы металлической подрешетки теллуридов германия и олова обладают большей реакционной способностью при взаимодействии с кислородом, чем атомы теллура.

Взаимодействие атомов теллура на поверхности  $GeTe$  и  $SnTe$  с кислородом происходит по разным механизмам. На ранних стадиях окисления поверхности теллурида германия пик  $Te\ 3d_{5/2}$  уширен и сдвинут в сторону больших значений энергии связи. Статистическая обработка спектров показала, что экспериментальный пик хорошо описывается расчетным только при выделении двух компонент, значения энергий связи для которых соответствуют состояниям  $Te^{2-}$  и  $Te^0$ . Исходя из этого можно предположить, что окисление поверхности теллурида германия происходит через стадию образования элементарного теллура, аналогично образованию  $S^0$  при окислении поверхности  $PbS$  [4]. В спектрах  $Te\ 3d_{5/2}$ , записанных для окисленной поверхности  $SnTe$ , компонента, отвечающая состоянию  $Te^0$  не обнаружена.

### 6.2. Окисление поверхности твердого раствора $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$

В спектре  $Ge\ 2p_{3/2}$  после 20 минут экспозиции на воздухе наблюдался один пик, энергия связи для которого близка к значению, отвечающему состоянию германия в  $GeO_2$ . Теллур в поверхностном слое полностью не окислился после длительного (более одного года) хранения на воздухе. В спектрах  $Pb\ 4f$  после взаимодействия поверхности образца с воздухом наблюдается вторая компонента, смещенная относительно основного состояния на 1.1 эВ. В случае изменения

степени окисления атомов свинца от +2 до +4 величина химического сдвига должна быть больше, поэтому возникновение второй компоненты в спектрах  $Pb 4f$  может быть обусловлено изменением ближайшего окружения атомов свинца.

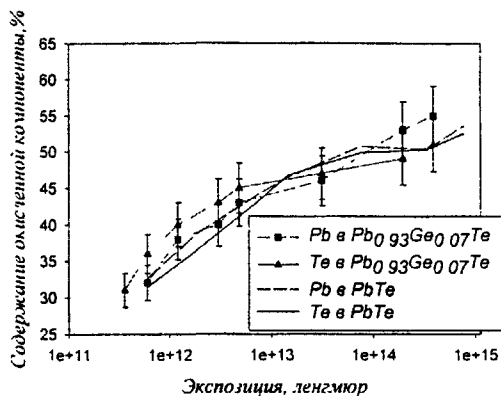


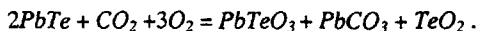
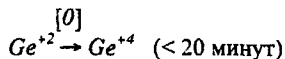
Рис. 7. Изменение содержания окисленной компоненты теллура и свинца на поверхности монокристаллов  $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$  и  $PbTe$ .

В фотоэлектронном спектре присутствует пик углерода от слоя углеводородов, оседающих на образце в результате испарения масел насосов, при дегазации органических прокладок и т.д. (внешний стандарт для учета подзарядки поверхности). Для образца  $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$  пик  $C 1s$  удовлетворительно описывается при выделении двух составляющих. Первая компонента относится к внешнему стандарту. Появление второй компоненты, вероятно, есть результат образования на поверхности  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  интермедиата, в состав которого входят атомы углерода, кислорода и свинца, аналогично образованию карбоната свинца при окислении поверхности галенита [4]. С образованием такого интермедиата может быть связана и структура пиков кислорода, которые содержат две компоненты с химическим сдвигом, составляющим 1 эВ.

Состав продуктов окисления атомов свинца и теллура определяли при помощи литературных данных о коэффициентах элементной чувствительности. По величинам  $I(O)/I(Te^{4+})$  и  $I(O)/I(Pb^{ox})$  найдено, что на поверхности образуется соединение, состав которого отвечает формуле  $PbTeO_3$ . Предположительный

На рисунке 7 приведено изменение содержания окисленной компоненты в спектрах теллура и свинца в процессе окисления поверхностей монокристаллов  $Pb_{0.93}Ge_{0.07}Te$  и  $PbTe$ . Видно, что в случае твердого раствора присутствие атомов германия на поверхности образца не оказывает существенного влияния на скорость окисления атомов свинца и теллура.

механизм взаимодействия поверхности  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  с компонентами воздуха можно описать следующей схемой:



### 6.3. Окисление поверхности твердого раствора $Sn_{1-x}Ge_xTe$ .

При исследовании окисления поверхности твердого раствора  $Sn_{0.95}Ge_{0.05}Te$  обнаружено, что большей реакционной способностью обладают атомы германия - после экспозиции в течение 5 минут в спектре  $Ge\ 2p_{3/2}$  присутствует только окисленная компонента, отвечающая состоянию германия в  $GeO_2$ . Окисление атомов олова и теллура происходит аналогично окислению поверхности теллурида олова.

При окислении твердого раствора  $Sn_{0.11}Ge_{0.89}Te$  для пиков германия и теллура наблюдалась картина, аналогичная окислению теллурида германия. Атомы германия окисляются чрезвычайно быстро, содержание компоненты пика  $Ge\ 2p_{3/2}$ , отвечающей состоянию  $Ge^{4+}$ , экспоненциально нарастает с увеличением времени экспозиции (рис.8). Пики  $Te\ 3d_{5/2}$  на начальной стадии окисления также удовлетворительно описываются только после выделения двух компонент, отвечающих состояниям  $Te^{2+}$  и  $Te^0$ . Окисление олова начинается сразу после

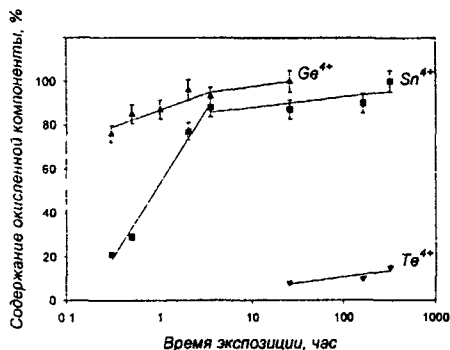
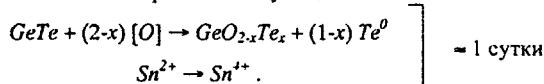


Рис.8. Изменение содержания окисленной компоненты атомов германия, олова и теллура в процессе окисления образца  $Sn_{0.11}Ge_{0.89}Te$ .

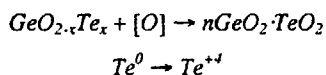
начала экспозиции на воздухе, однако протекает менее интенсивно, чем окисление германия. После полного окисления состояние олова на поверхности образца отвечает состоянию олова в  $SnO_2$ . После экспозиции поверхности образца  $Sn_{0.11}Ge_{0.89}Te$  на воздухе в течение суток появляется отчетливый пик четырехвалентного теллура, при этом

атомы германия и олова полностью окислены. В течение первых суток окисления состав поверхности  $Sn_{0,11}Ge_{0,89}Te$  не претерпевает существенных изменений, затем, вместе с образованием четырехвалентного теллура, происходит заметное обогащение поверхности германием.

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что процесс окисления поверхности теллурида германия и твердого раствора  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с большим содержанием  $GeTe$  в исследуемом временном интервале протекает в две стадии. Первая стадия характеризуется полным окислением атомов катионной подрешетки (германия и олова), а также частичным переходом атомов теллура в состояние  $Te^0$ . Во время этой стадии соотношение числа атомов германия к числу атомов теллура практически не изменяется. Вероятно это связано с образованием промежуточного продукта окисления, которое формально можно записать как  $Ge(Te_{2-x}O_x)$ , где германий четырехвалентен, а теллур степени окисления не изменил. Такое соединение можно рассматривать как оксид германия, в котором часть атомов кислорода замещена его изоэлектронным аналогом - теллуrom. Первую стадию окисления можно выразить следующей схемой:



На второй стадии происходит окисление теллура до  $Te^{4+}$ , германий и олово при этом полностью окислены. Схему процесса в этом случае можно записать следующим образом:



Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследованных образцах наибольшей реакционной способностью обладают атомы германия. Введение германия в теллуриды свинца и олова не оказывает заметного влияния на скорость окисления компонентов матрицы.

### Выводы.

1. Определены условия синтеза гетероструктур  $GeTe/BaF_2$  и  $GeTe/PbTe$  методом "горячей стенки".
2. Методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии определен эффективный заряд атомов германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  с  $x \leq 0.15$ . Установлено, что усредненные по всем состояниям эффективные заряды атомов германия в твердых растворах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_{1-x}Ge_xTe$  выше, чем в теллуриде германия, однако значительно ниже, чем в  $GeO_2$ .
3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано наличие дополнительных компонент пиков  $Ge\ 2p_{3/2}$  и  $Ge\ 3d_{5/2}$  в твердом растворе  $Pb_{1-x}Ge_xTe$ , что может свидетельствовать о неэквивалентности атомов германия.
4. Определены коэффициенты диффузии германия в теллуридах свинца и олова при введении диффузанта из газовой фазы и пленки. Показано участие вакансий в процессе диффузии.
5. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что атомы германия с повышенным зарядом обладают наибольшей реакционной способностью при окислении поверхности твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_xGe_{1-x}Te$ . Установлен состав продуктов окисления теллуридов германия и олова и твердых растворов  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  и  $Sn_xGe_{1-x}Te$ . Предложена схема окисления исследованных соединений.

### Цитированная литература:

1. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца // Успехи физических наук, 2002, т.172, №8, с.875-906.
2. Lead chalcogenides: Physics and Applications ed. D.Khokhlov, Gordon&Breach, 2002, 678p.
3. Сими́рская Г.П. Диффузия компонентов и примесей в халькогенидах  $A^IV B^VI$  и  $A_2^IV B_3^VI$  // Дисс. канд. химич. наук, М, 1986, 185с.
4. Kim B.S., Hayes R.A., Prestidge C.A., Ralston J., Smart R.St.C. Scanning tunneling microscopy studies of galena: the mechanism of oxidation in air // Appl. Surf. Sci., 1994, v.78, p.385-397.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Шаталова Т.Б., Бобруйко В.Б., Яшина Л.В., Козловский В.Ф., Зломанов В.П. Исследование диффузии германия в теллуриде свинца при помощи рентгеновской дифракции // Высокочистые вещества, 1995, №6, с.110-115.
2. Yashina L.V., Shatalova T.B., Bobruiko V.B., Belyansky M.P., Zlomanov V.P. Germanium Diffusion in Lead Telluride Crystal // Solid State Ionics, 1997, v.101-103, p.533-538.
3. Kaportseva O.E., Yashina L.V., Bobruiko V.B., Safonov D.V., Kozlovsky V.F., Shtanov V.I., Shatalova T.B. Ge Diffusion in SnTe Crystal in "Diffusion Mechanisms in Crystalline Materials", MRS, symposium proceedings, Warrendale, Pennsylvania, 1998, v. 527, p.429-434.
4. Yashina L.V., Kobeleva S.P., Shatalova T.B., Zlomanov V.P., Shtanov V.I. XPS study of fresh and oxidized GeTe and (Ge,Sn)Te surface // Solid State Ionics, 2001, v.141-142, p.513-522.
5. Yashina L.V., Kobeleva S.P., Neudachina V.S., Shatalova T.B., Zlomanov V.P. XPS study of fresh and oxidized (Pb,Ge)Te crystal surface // Surface and Interface Analysis, 2002, v.34, p.498-501.
6. Яшина Л.В., Бобруйко В.Б., Шаталова Т.Б., Зломанов В.П. Послойное определение германия в кристаллах  $Pb_{1-x}Ge_xTe$  // Тезисы докладов VIII Научно-технической конференции "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов", Ужгород, 12-14 октября 1994, с.84.
7. Яшина Л.В., Шаталова Т.Б., Бобруйко В.Б., Дерновский В.И., Зломанов В.П. Кинетика роста и распределение компонентов в кристаллах полупроводников // Тезисы докладов X Конференции по высокочистым веществам. Нижний Новгород, 30 мая – 1 июня 1995, с.257-258.
8. Bobruiko V.B., Shatalova T.B. Germanium diffusion in lead telluride // Book of abstracts (continued) of Vth European conference on solid state chemistry, Montpellier, 4-7 Sept. 1995, p.7-8.
9. Shatalova T.B., Bobruiko V.B., Yashina L.V., Koslovsky V.F. The comparison of different techniques of layer-by-layer analysis for germanium in  $PbTe$  diffusion investigations // Abstract booklet of International School-Conference "Physical problems in material science of semiconductors", Chernivtsi, 11-16 Sept. 1995, p.81.
10. Shatalova T.B., Bobruiko V.B., Belyansky M.P., Yashina L.V., Dorofeev S.G. Ge diffusion in  $PbTe$  crystals and  $GeTe/PbTe$  heterostructures // Abstract booklet of XIIIth International Symposium on the Reactivity of Solids, Hamburg, 8-12 Sept. 1996, 3-PO-217.
11. Shatalova T.B., Bobruiko V.B., Kozlovsky V.F., Yashina L.V., Zlomanov V.P. The investigation of Ge diffusion in  $SnTe$  crystals // Abstracts of International Conference "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics, Uzhgorod, 30 Sept.-2 Oct. 1996, CP-6, p.155.
12. Шаталова Т.Б., Бондочков Р.Ц. Синтез и характеристика пленок  $GeTe$  на подложках  $BaF_2$  и  $PbTe$  // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-97". Секция Химия. Москва, 12-14 апреля 1997, вып.1, с.118-119.
13. Shatalova T.B., Yashina L.V., Bondokov R.Ts., Yakovlev N.V., Bobruiko V.B., Saunin I.V. Growth and characterisation of  $GeTe$  films on  $BaF_2$  and  $PbTe$  substrates

- // Book of Abstracts of VIh European Conference on Solid State Chemistry, Zurich, 17-20 Sept. 1997, v.1, PA96.
14. Титова Е.С., Шаталова Т.Б. Исследование диффузии германия в теллуриде свинца *n*-типа проводимости // Материалы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-98". Москва, 7-10 апреля 1998, с.58.
  15. Kaportseva O.E., Shatalova T.B., Bobruiko V.B., Yashina L.V., Kozlovsky V.F., Shtanov V.I. Ge Diffusion in SnTe Crystal // Abstracts of MRS Spring Meeting, 13-17 April 1998, San Francisco, p.415.
  16. Bobrouiko V.B., Yashina L.V., Shatalova T.B., Kaportseva O.E., The comparison of different methods for diffusion investigation in the case of *Pb-Ge-Te* and *Sn-Ge-Te* systems // Book of Abstracts Vth International workshop "High-temperature superconductors and novel inorganic materials and engineering", Moscow, 24-29 March, 1998, S-76.
  17. Шворина Е.Б., Яшина Л.В., Гришин М.В., Кобелева С.П., Зломанов В.П., Шаталова Т.Б. СТМ и РФЭС изучение ростовой поверхности  $\alpha$ -*GeTe* // Тезисы докладов XI Симпозиума "Современная химическая физика. Туапсе. 18-29 сентября 1999, с.66-67.
  18. Kobleleva S.P., Yashina L.V., Shatalova T.B., Zlomanov V.P. XPS spectra of *GeTe* and solid solution: oxidation study // Program and abstracts of XIV International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, 27-31 August 2000. p.125.
  19. Makarov L.L., Shatalova T.B., Yashina L.V., Timofeeva O.E., Zlomanov V.P. On the state of *Ge* in the crystals of *PbTe* and *SnTe* from the X-ray  $Ge K\alpha_1$  emission spectra // Book of Abstracts of VIIIh European Conference on Solid State Chemistry, Prague, 3-8 Sept. 2000, p.229.
  20. Yashina L.V., Grishin M.V., Kobleleva S.P., Zlomanov V.P., Shatalova T.B., Shvorina E.B. STM and XPS study of  $\alpha$ -*GeTe* as-grown surface // Book of Abstracts of VIIIh European Conference on Solid State Chemistry, Prague, 3-8 Sept. 2000. p.200.
  21. Yashina L.V., Kobleleva S.P., Neudachina V.S., Tikhonov E.V., Shatalova T.B., Zlomanov V.P. XPS study of fresh and oxidized (*Pb,Ge*)*Te* crystal surface // Book of abstracts of 9 European Conference on Application of Surface and Interface Analysis. Avignon, October 2001, p.350.
  22. Yashina L.V., Kobleleva S.P., Neudachina V.S., Shatalova T.B., Zlomanov V.P. Study of (*Pb,Ge*)*Te* surface by means of XPS // Book of Abstracts of VIIIh European Conference on Solid State Chemistry, Oslo, July 2001. P113.

№ 13016  
2003-A  

---

13016

Подписано в печать 13.08. 2003 года. Заказ № 61.  
Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1.5. Тираж 100 экз.  
Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации  
Химического факультета МГУ.