

УДК621.315.592

С.В. Фадєєв¹, М.М. Берченко^{1,2}¹ Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки² Жешувський університет

УТВОРЕННЯ КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ НА ПОЧАТКОВИХ ЕТАПАХ ТЕРМІЧНОГО ОКСИДУВАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $Pb_{1-x}Sn_xTe$

©. Фадєєв С.В., Берченко М.М., 2013

S.V. Fadeyev ,N.N. Berchenko

THE FORMATION OF CRYSTALLINE PHASES AT THE INITIAL STAGES OF THERMAL OXIDATION OF SOLID SOLUTION $Pb_{1-x}Sn_xTe$

© Fadeyev S. V., Berchenko N. N., 2013

За допомогою методу фазових рівноваг побудовано діаграми фазових рівноваг оксидування твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ за кімнатної температури та температури 673 К. Оцінено хімічний склад границі розділу напівпровідник – власний оксид за цих температур. Методом рентгенівської дифракції досліджено динаміку процесу утворення кристалічних фаз на початкових етапах термічного оксидування твердого розчину. Встановлено, що основною сполукою, що утворюється на початкових етапах термічного оксидування $Pb_{1-x}Sn_xTe$, є орторомбічний дилід трителурат – $Pb_2Te_3O_8$.

Ключові слова: IV-VI напівпровідникові сполуки, діаграми фазової рівноваги, оксидування, межа розділу власний діелектрик – напівпровідник, рентгенівська дифракція.

To clarify the behaviour of thermally oxidized $Pb_{1-x}Sn_xTe$ the phase equilibrium diagram was calculated taking into account the change of the standard Gibbs energies of formation with the temperature up to 673 K. The X-ray diffractometry (XRD) studies of thermally oxidized $Pb_{1-x}Sn_xTe$ are summarised. It was established that the main compound formed at the initial stages of thermal oxidation $Pb_{1-x}Sn_xTe$ is the orthorhombic dilead tritellurate – $Pb_2Te_3O_8$.

Key words: IV-VI semiconductor compounds, Equilibrium phase diagrams, Oxidation, Native dielectric–compound semiconductor interface, X-ray diffraction.

Вступ

Дослідження напівпровідникових халькогенідів $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі виконують доволі тривалий час. Це зумовлено тим, що за останні десятиріччя ці матеріали набувають все ширшого застосування в електроніці.

У процесах виготовлення напівпровідникових халькогенідів $A^{IV}B^{VI}$ та твердих розчинів на їх основі, виробництві та експлуатації приладів, виготовлених з використанням цих матеріалів, уникнути контакту поверхні матеріалу з повітрям практично неможливо. Однією з складових повітря, яка дуже впливає на електричні параметри під час зберігання та експлуатації цих приладів,

як відзначено в [1], є кисень. Для захисту поверхні матеріалів від повітря застосовують пасиваційні покриття, які наносять переважно хімічним та електрохімічним методами. Попередньо проведених експериментальних досліджень виявилось недостатньо для встановлення та пояснення динаміки термічного оксидування твердого розчину на основі телуридів свинцю та олова.

Метою роботи є дослідження динаміки процесів фазоутворення на початкових етапах термічного оксидування твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Побудова діаграми Pb–Sn–Te–O

За допомогою методу діаграм фазових рівноваг [2, 3] було побудовано уточнену діаграму за кімнатної температури. До останнього часу аналіз процесів оксидування проводили порівнянням результатів теоретичних досліджень (діаграми фазових рівноваг, що будували за кімнатної температури) з експериментальними дослідженнями, які проводили за температурами, відмінними від кімнатної. Це порівняння мало не дуже коректний характер. Тому ми вперше побудували діаграму фазових рівноваг за температури 673 К. Складність побудови цієї діаграми виявилась у тому, що у довідниках ми не могли знайти значень стандартної вільної енергії Гіббса утворення (ΔG^0) всіх, необхідних для наших розрахунків, сполук для даної температури. Було розроблено статистичну методику оцінки значень ΔG^0 відсутніх сполук. В основу цієї методики було покладено довідник [4], в якому надано температурні залежності стандартної вільної енергії Гіббса утворення оксидів. За цими залежностями було оцінено значення ΔG^0 для оксидів, що наведені у цьому довідникові. Для оцінки значень стандартної вільної енергії Гіббса утворення оксидів, що не надані у довіднику, було зроблено таке: а) було вибрано температурні залежності окремо для монооксидів, діоксидів, оксидів типу Me_2O_3 та Me_3O_4 , де Me – метал, O – кисень. Ці дані для кожної групи оксидів добре описуються лінійними залежностями. Графіки температурних залежностей для кожної групи оксидів являють собою сім'ю паралельних прямих. Тому, знаючи ΔG^0 за кімнатної температури для оксидів, що є відсутніми у цьому довідникові, та кут нахилу температурної залежності, можемо оцінити значення стандартної вільної енергії Гіббса утворення цього оксиду за необхідної температури. Оцінивши значення ΔG^0 всіх простих оксидів (у складі оксиду є один елемент та кисень) за допомогою статистичного підходу [5], проводили оцінку значень стандартної вільної енергії Гіббса утворення складних оксидів (у складі оксиду є два елементи та кисень). За відсутністю температурних залежностей ΔG^0 халькогенідів їх значення були прийняті такими, що дорівнюють значенням за кімнатної температури. Фази, що розглядалися під час побудови діаграм фазових рівноваг, та значення стандартної вільної енергії Гіббса їх утворення надано в табл. 1, діаграми фазових рівноваг за кімнатної температури та за температури 673 К наведено на рис. 1.

Таблиця 1

Фази, що розглядаються, та їх стандартна вільна енергія Гіббса

Фаза	Температура		Примітка
	298 К	673 К	
	$-\Delta G^0$ кДж/моль	$-\Delta G^{0*}$ кДж/моль	
1	2	3	4
PbTe	67.3	67.3	**
Pb ₃ O ₄	606.2	470.6	
Pb ₂ O ₃ *	431.1	246.2	
PbO ₂	218.3	-	***
TeO ₂	264.6	196.5	
TeO ₃	309,4	151.4	
PbTeO ₃ *	480.0	374.1	
PbTeO ₄ *	607.5	338.8	
SnTe	61.3	61.3	**
Sn ₂ O ₃	-	691.8	***

Продовження табл. 1

1	2	3	4
Sn ₃ O ₄ *	1161.5	955.4	
SnO ₂	520.4	440.6	
SnTe ₃ O ₈ *	1188.3	1113.9	

* Значення, що одержані за результатами розрахунків.

**За відсутністю температурних залежностей стандартної вільної енергії Гіббса утворення халькогенідів для побудови діаграм бралось те саме значення ΔG^0 , як для кімнатної температури.

***Відсутність значень у таблиці пояснюється тим, що ці сполуки за певної температури не можуть існувати.

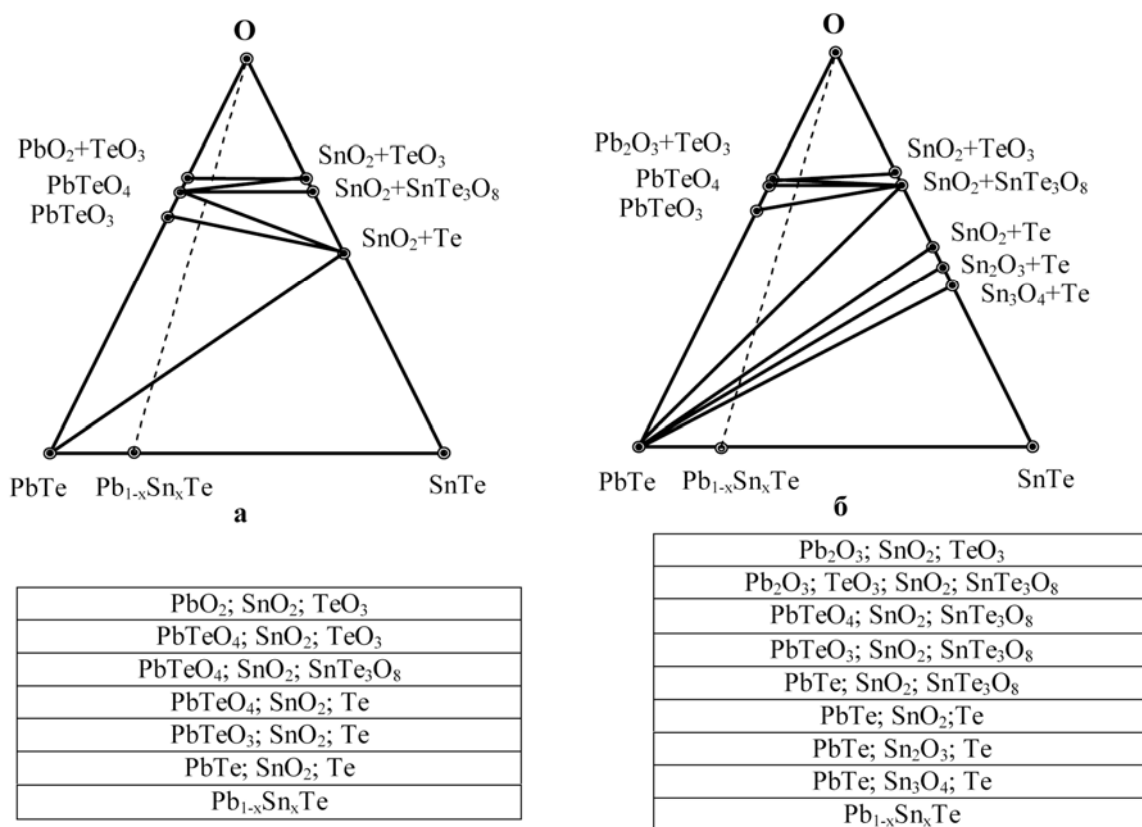


Рис. 1. Діаграми фазових рівноваг системи PbTe – O – SnTe та склад границі розділу твердий розчин Pb_{1-x}Sn_xTe – власний оксид: а – за кімнатної температури; б – за температури 673 K

Експеримент

Дослідження проводили на полікристалічних зразках, що одержували шляхом перетирання монокристала Pb_{1-x}Sn_xTe в агатовій ступці з подальшим просіюванням порошку через сітку з розміром комірки 40 мкм. Для проведення рентгенофазового аналізу було застосовано рентгенівський дифрактометр – ДРОН-3М, юстування апарата за схемою Бреґга – Брентано. Дослідження проводили за методом Дебая – Шерера.

Для глибшого оксидування твердого розчину було розроблено таку методику:

а) підготовлено один зразок;

б) відпали проводили етапами – 0,5 год; 0,5 год та 1,0 год.

Сумарна тривалість відпалу становила 2,0 год. Температура відпалу – 673 K;

в) після кожного відпалу проводили перетирання та просіювання зразка.

Визначити фазовий склад зразків, що досліджували, за допомогою міжнародної картотеки порошкових даних – PDF.

У результаті проведення рентгенофазового аналізу було виявлено, що на початкових етапах окисдування твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ відбувається зменшення вмісту $SnTe$ у цьому твердому розчині. Цей процес проілюстровано на рис. 2, вміст $SnTe$, що розраховували за законом Вегарда, та зміна сталої решітки наведені в табл. 2. Також встановлено, що при окисдуванні $Pb_{1-x}Sn_xTe$ утворюється орторомбічний дилід трителурат – $Pb_2Te_3O_8$. Діаграми зразків, що окисдовані за температури 673К, наведено на рис. 3.

Таблиця 2

Зміна складу твердого розчину при окисдуванні $Pb_{1-x}Sn_xTe$ за 673 К

№, з/п	Зразок	Час відпалу, год	Стала решітки, Å*	Вміст SnTe в ТР, відносні одиниці
1	SnTe, вихідний	–	6.31512	–
2	PbTe, вихідний	–	6.45952	–
3	$Pb_{1-x}Sn_xTe$ вихідний	–	6.42620	0.23
4	$Pb_{1-x}Sn_xTe$	0.5	6.43394	0.176
5	$Pb_{1-x}Sn_xTe$	1.0	6.43893	0.14
6	$Pb_{1-x}Sn_xTe$	2.0	6.44083	0.13

* Сталі решітки твердого розчину для вихідних та окисдованих зразків розраховували методом Рітвельда, застосовуючи пакет програм – CSD.

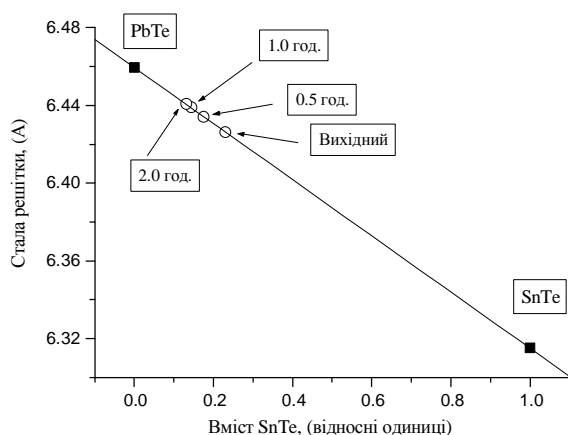


Рис. 2. Зміна вмісту $SnTe$ при окисдуванні твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$

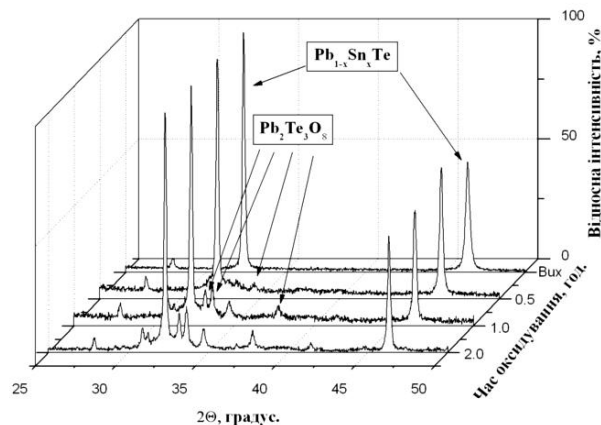


Рис. 3. Динаміка процесу фазоутворення на початковому етапі окисдування твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ за температури 673 К

Висновки

1. Під час окисдування твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ відбувається зменшення вмісту $SnTe$, тобто x змінюється від 0,23 у вихідному зразку до 0,13 у зразку, окисдування якого проводили протягом 2,0 год.
2. Під час окисдування твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ відбувається розрив зв'язків між Sn та Te, телур залишається, створюючи тим самим його надлишок, що приводить до утворення орторомбічного дилід трителурату $Pb_2Te_3O_8$. Олово, на нашу думку, прямує по вакансіях свинцю або міжвузлях до поверхні, де утворюється оксид олова.

3. Під час окисдування телуриду свинцю за температури 673К утворення дилід телурату не спостерігається тому, що не відбувається процес утворення надлишку телуру.

4. Різницю теоретичних та експериментальних досліджень можна пояснити тим, що діаграма фазових рівноваг не може передбачити виходу олова на поверхню матеріалу.

5. Відсутність рефлексів оксиду олова на дифрактограмі, на нашу думку, можна пояснити тим, що цей оксид має аморфну структуру.

1. Фреїк Д.М., Юрчишин І.К., Байчук В.В., Харун Л.Т., Лисюк Ю.В. Термоелектричні властивості тонких плівок PbTe при витримці на повітрі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т11– №3. – С.598–603.
2. Thurmond C.D., Schwartz G.P., Kammlott G. W., and Schwartz B. //J. Electrochem. Soc. – 1970.– Vol. 127. – P. 1336.
3. Rhiger D.R., Kvaas R.E. //J.Vac.Sci. Technol. –1983. – Vol. A1. – P. 1712.
4. Физико-химические свойства оксидов, справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – Москва металлургия, 1978 – 471с.
5. Diehl R., Nolang B. I. //J.Crystal Growth. – 1984. –Vol. 66. – P. 91.