

УДК 621.315.592

КОНТРОЛЬ ЗА ПРОЦЕСОМ СИНТЕЗУ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ В КВАЗІРІВНОВАЖНИХ УМОВАХ

© Галушак М.О., Павлюк Л.Р., Рувінський Б.М., 2006
Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

Досліджено виділення фази вільного свинцю при вирощуванні плівок телуриду свинцю методом гарячої стінки. Вияснено механізм утворення металічної фази в квазірівноважних умовах, який пов'язаний з дисоціацією сполук при випаровуванні і накопленням міжвузлових атомів свинцю в конденсаті. Для плівок PbTe розраховано концентрації йонів свинцю і електронів у виділеній фазі, які відповідають металічній фазі

В роботах [1,2] теоретично досліджувалась можливість існування рівноважної дисперсної фази напівпровідникових систем, яка містить металічні частинки. Гетерогенні стани такого типу пояснювались флуктуаційною неоднорідністю кристалів з перерозподілом електронів і йонів та виділенням їх в просторово розділені області у напівпровіднику, в якому відбувається фазовий перехід першого роду.

Експериментально виділення фази вільного свинцю при вирощуванні плівок PbTe методом гарячої стінки у квазірівноважних умовах спостерігалось при низьких парціальних тисках пари халькогену або підвищених тисках пари свинцю [3–5].

Термодинамічний опис процесу виділення фаз компонентів плівок здійснено в [4,6]. Проведений в [6] кристалохімічний розрахунок концентрації носіїв струму в плівці з врахуванням виділення фаз вимагав додаткового визначення з експерименту [3] нової квазіхімічної сталі, відповідальної за утворення фази вільного свинцю. При цьому вважалось [3,6], що вказана концентрація повністю визначається утворенням при малих тисках халькогену металічної фази. В той же час експериментальні баричні залежності [3] концентрації носіїв струму в плівці можна пояснити [7] і без припущення про виділення окремих фаз, які займають дуже малий об'єм порівняно з об'ємом всієї плівки.

Крім експериментального виявлення і дослідження металічної фази в плівках PbTe, отриманих методом гарячої стінки, завдання даної роботи полягає також в тому, щоб теоретично, на основі відомих квазіхімічних сталей [8-10], які визначають процес вирощування плівок [7], показати можливість виникнення в них при низьких тисках халькогену саме металічної фази свинцю і з'ясувати основний механізм її утворення.

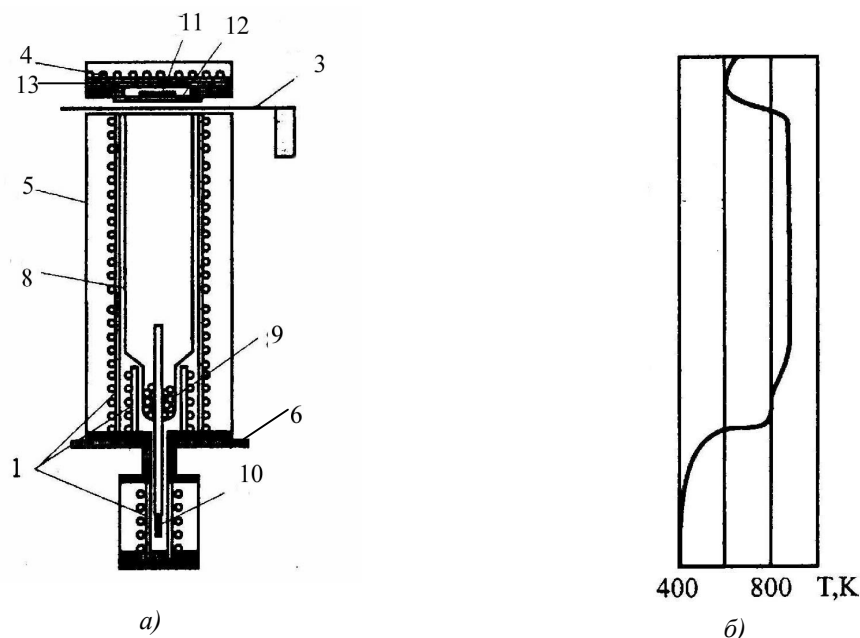
Тонкі плівки телуриду свинцю вирощували із парової фази методом гарячої стінки (рис.1) [4]. Наважками для випаровування були наперед синтезовані кристали PbTe n-типу провідності з концентрацією носіїв $n=(2-4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Як підкладки використовувалися свіжі сколи (111) і (100) монокристалів BaF₂ і NaCl відповідно. Парціальні тиски сполук P_{PbX} ($X=\text{Te}$), а також складових компонентів P_{X_2} , P_{Pb} у зоні осадження задавалися температурами основного $T_c=820 \text{ K}$ і додаткових $T_a=400-600 \text{ K}$ джерел із наважками сполук та чистих елементів відповідно. Осадження плівок проводилося при температурах $T_s=400-700 \text{ K}$. Температура стінок камери складала $T_w=850 \text{ K}$. Швидкість росту плівок становила $\sim 3 \text{ нмс}^{-1}$, а їх товщина – 4-10 мкм.

Морфологія поверхні плівок контролювалася металографічно і електронно-мікроскопічно. Фазовий і хімічний склад досліджували рентгенографічно, електронно-зондовим методом, а також оже-електронною спектроскопією. Електричні параметри плівок визначалися компенсаційним методом у постійних електричних і магнітних полях.

Проведені дослідження показали, що електричні властивості та фазовий склад плівок PbTe суттєво залежать від технологічних факторів вирощування [4]. Так, для плівок телуриду свинцю при температурах $T_s=400-620 \text{ K}$ і парціальних тисках телуру $P_{\text{Te}_2}=10^{-7}-1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ на сколах (111) BaF₂ осаджується матеріал тільки n-типу провідності (рис.2). При цьому виявлено, що плівки n-PbTe, одержані із наважок після п'ятигодинного випаровування, мають на поверхні вкраплення металу (рис.3,а) [5]. Додаткове підживлення пари свинцем призводить до збільшення вільного металу на поверхні плівок (рис.3,б). Зауважимо також, що

при температурах осадження $T_s > 660$ К навіть значні пересичення пари телуру не приводять до зміни п-типу провідності плівок. На поверхні плівок n-PbTe

при цьому з'являється вільна фаза чистого телуру (рис.3,б) [5].



1 – нагрівники основного 9, додаткового 10 джерел; стінок камери 8; 2 – термopара; 3 – заслінка; 4 – нагрівник підкладки; 5 – радіаційний екран; 6 – основа реактора; 7 – плита; 11 – підкладка; 12 – маска; 13 – тримач підкладки

Рис. 1. Схема (а) і розподіл температури (б) у реакторі для вирощування плівок методом гарячої стінки [4]

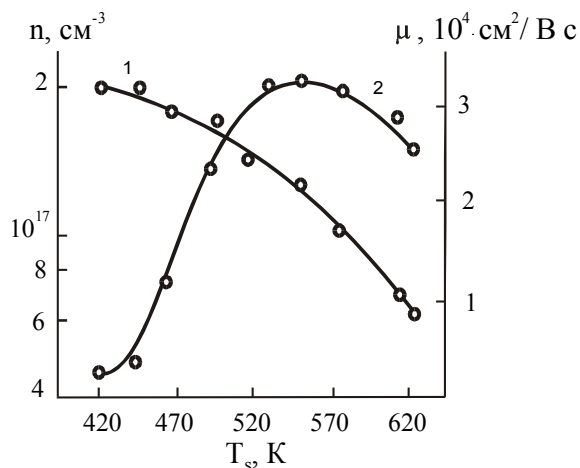
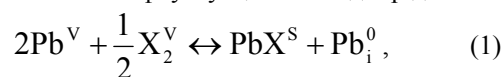


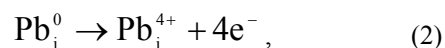
Рис. 2. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв струму у плівках PbTe від температури осадження T_s (метод гарячої стінки; підкладка – сколи (111) BaF_2 ; $T_e=820$ К; $T_w=850$ К; $P_{\text{Te}_2}=1,3 \cdot 10^{-2}$ Па)

Для опису фізико-хімічних процесів в плівці PbTe при парофазній епітаксії ми використали

квазіхімічний підхід [11]. Оскільки область можливого утворення фази металу просторово відділена від конденсату сполуки PbX^S , то можна розглянути квазіхімічну реакцію для системи із зародком початкової флукуаційної неоднорідності:



де один із атомів пари Pb осідає на підкладку з утворенням сполуки PbX^S плівки, а другий – попадає в область локалізації майбутнього комплексу атомів Pb або виділення цілої фази металу (у міжвузловину ґратки PbX^S ; на місце вакансії халькогену у вигляді антиструктурних дефектів, нещодавно виявлених в PbTe [12]; у мікропорожнину – агрегат вакансій Pb і X). При достатньо великій концентрації $[\text{Pb}_i^0]$ в локальній області ймовірно може стати незворотна реакція [13]



а концентрація вільних електронів в цій області буде такою:

$$n = 4[\text{Pb}_i^0]. \quad (3)$$

Реакція (2) є характерною для утворення

металічної фази при відповідній для металу концентрації $[Pb_i^0]$.

Константа рівноваги квазіхімічної реакції (1)

$$K_0(T_s) = [Pb_i^0] \cdot P_{Pb}^{-2} \cdot P_{X_2}^{-1/2}, \quad (4)$$

звідки

$$[Pb_i^0] = K_0(T_s) \cdot P_{Pb}^2 \cdot P_{X_2}^{1/2}, \quad (5)$$

де T_s – температура осаждения (підкладки); P_{Pb} і P_{X_2} – парціальні тиски пари свинцю і халькогену

біля підкладки, зумовлені у квазірівноважних умовах випаровуванням наважки PbTe. Для реакції рівноваги “наважка-пара” при розкладанні твердого PbX у випаровувачі з температурою T_e маємо, що

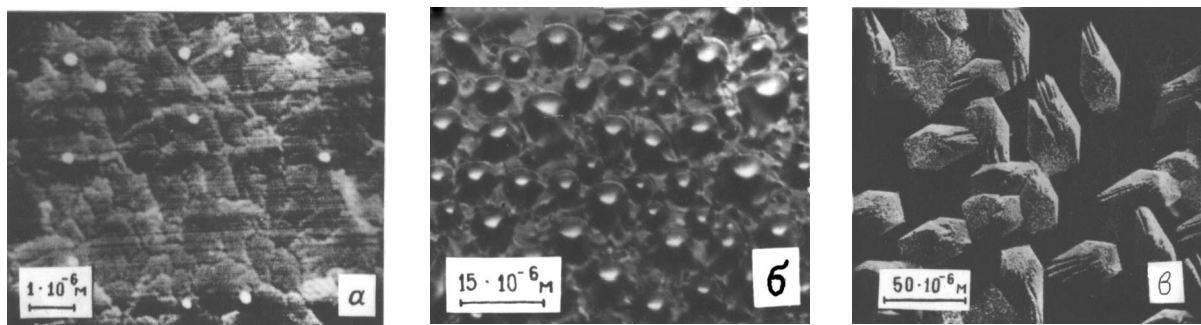
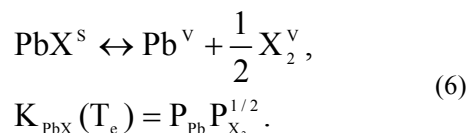


Рис.3. Морфологія поверхні плівок PbTe, осаджених: а) – із наважки стехіометричного складу; б) – при пересиченні пари свинцем; в) – при пересиченні пари телуром

Враховуючи, що при розглянутих тисках пару можна вважати ідеальним газом, для квазірівноважного стану “пара-конденсат” стала $K_{PbX}(T_s)$ буде такою:

$$K_{PbX}(T_s) = K_{PbX}(T_e) \left(\frac{T_s}{T_e} \right)^{3/2}. \quad (7)$$

Парціальні тиски P_{Pb} і P_{X_2} в (5) (біля підкладки) визначаються сталою (7). При цьому

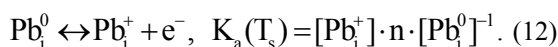
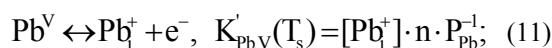
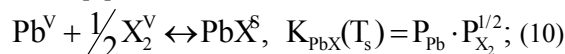
$$P_{Pb} = K_{PbX}(T_s) P_{X_2}^{-1/2}. \quad (8)$$

З (8) і (5) одержимо, що

$$[Pb_i^0] = K_0(T_s) K_{PbX}^2(T_s) P_{X_2}^{-1/2}, \quad (9)$$

тобто концентрація $[Pb_i^0]$ зростає при малих тисках халькогену P_{X_2} .

Стан рівноваги “пара-конденсат” при температурі T_s описується такими квазіхімічними реакціями [7]:



З (10)-(12) випливає, що

$$K'_{Pb,V} K_{PbX}^{-1} K_a^{-1} = [Pb_i^0] P_{Pb}^{-2} P_{X_2}^{-1} = K_0. \quad (13)$$

Отже, константу K_0 реакції (1) можна визначити через відомі квазіхімічні сталі [8-10], значення яких наведено в табл. 13 (9) і (13) маємо шукану концентрацію свинцю у вільній фазі

$$[Pb_i^0] = K_{PbX}(T_s) K'_{Pb,V}(T_s) K_a^{-1}(T_s) P_{X_2}^{-1/2}. \quad (14)$$

При виконанні (2) і (3)

$$[Pb_i^{4+}] = [Pb_i^0] = \frac{1}{4} n. \quad (15)$$

Оцінимо концентрації йонів і вільних електронів виділеної фази для випадку плівок PbTe [3], вирощених на підкладці BaF₂. При температурі випаровування наважки $T_e = 830K$, температурі конденсації(підкладки) $T_s = 650 K$ і парціальному тиску телуру $P_{Te2} = 2,8 \cdot 10^{-3} Pa$ [7]

$$[Pb_i^{4+}] = 3,28 \cdot 10^{22} cm^{-3}, \quad n = 1,33 \cdot 10^{23} cm^{-3}, \quad (16)$$

що відповідає осажденню фази вільного свинцю [3,13]. При тих же температурних умовах і тиску $P_{Te2} = 7,5 \cdot 10^{-3} Pa$ [7] для плівок, вирощених на підкладці NaCl [3], одержимо, що

$$[Pb_i^{4+}] = 2,06 \cdot 10^{22} cm^{-3}, \quad n = 8,40 \cdot 10^{22} cm^{-3}. \quad (17)$$

Таким чином, підсумовуючи вищенаведене, можна стверджувати, що основний механізм виділення фази металу при вирощуванні плівок телуриду свинцю методом гарячої стінки пов'язаний

з дисоціацією сполук при випаровуванні у міжвузлових атомів свинцю в локальних областях квазірівноважних умовах і накопленням конденсату.

Таблиця 1 – Константи рівноваги квазіхімічних реакцій $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$

Константи	K_0	ΔH , еВ
$K_{PbX}(T_e), \text{Па}^{3/2}$	$1,44 \cdot 10^{18}$	3,53
$K'_{Pb,V}(T_s), \text{см}^{-6} \text{Па}^{-1}$	$5,53 \cdot 10^{30}$	-1,05
$K_a(T_s), \text{см}^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{20}$	0,16

1. М.А.Кривоглаз, А.И.Карасевский. О возможности существования равновесной дисперсной фазы, содержащей металлические частицы // ЖЭТФ, 63 (2). 1972. – С. 670-683. 2. М.А.Кривоглаз. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. – К.: Наукова думка; 1984. 3. A.Lopez-Otero. The use of a phase diagram as a guide for the growth of PbTe films // Appl. Phys. Lett. 26 (8). 1975. – P.470-472. 4. Д.М.Фреик, М.А.Галуцук, Л.И.Межиловская. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа, 1988. 5. A.Lopez-Otero, L.D.Naas. High mobility of as-grown PbTe films prepared by the hot-wall technique // Thin Solid Film, 23 (1). 1974. – P.1-6. 6. В.В.Прокопів. Виділення фаз компонентів при синтезі плівок халькогенідів свинцю квазірівноважними методами // Вісник Прикарпатського університету, Математика. Фізика. Хімія, 2. 1999. – С. 41-49. 7. Б.М.Рувинський, Д.М.Фреик, М.А.Рувинський. Кристаллохимия собственных дефектов в плёнках

халькогенидов свинца с учетом механических напряжений и рода подложек // Фізика і хімія твердого тіла, 1 (2). 2000. – С. 185-193. 8. В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Р-Т-х – диаграммы состояния системы металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. 9. В.П.Зломанов. Р-Т-х – диаграммы двухкомпонентных систем. – М.: МГУ, 1980. 10. А.М.Гаськов, В.П.Зломанов, А.В.Новоселова. Область гомогенности теллурида свинца // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 15 (8). 1979. – С. 1476-1478. 11. Ф.Крётгер. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969. 12. В.Ф.Мастеров, С.И.Бондаревский, Ф.С.Насрединов, Н.П.Серегин, П.П.Серегин. Антиструктурные дефекты в полупроводниках типа PbTe // ФТП, 33(7). 1999. – С.772-773. 13. Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, М.О. Галуцук. Уворення металічної фази при синтезі плівок халькогенідів свинцю нерівноважними методами // Фізика і хімія твердого тіла, 2 (1). 2001. – С. 153-159.

УДК 62-492.2

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ПОРОШКОПОДІБНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Голдак А., 2006

Національний університет „Львівська політехніка”

Розглянута проблема методології визначення процентного розподілу розмірів частинок порошкоподібних матеріалів та наводиться порівняльна характеристика пропонуваніх методів

На даний час не втратила актуальності проблема вимірювання параметрів матеріалів у порошкоподібному стані, зокрема, матеріалів порошкової металургії, цементів та матеріалів, що використовуються для виготовлення різноманітних будівельних сумішей та розчинів, сировини для лаків та фарб, подрібненого кам'яного вугілля, що використовується як сировина для теплових

електростанцій тощо.

Так, наприклад, розміри гранул цементного порошку визначають якість самого цементу [1], а саме:

18–26 мкм – для звичайного цементу „Портланд”;

12–18 мкм – для швидкотвердіючих цементів;

9–10 мкм – для дуже швидкотвердіючих