

- [9] Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974, с. 12-19.
- [10] Тараскин М.З., Крамер-Агеев Е.А., Тихонов Е.В. В кн.: Вопросы дозиметрии и защиты от излучений. М.: Атомиздат, в. 11, 1970, с. 125-133.

Поступило в Редакцию
7 мая 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3
05; 06.2; 11

12 февраля 1989 г.

О ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ТЕЛЛУРА В ОКСИДАХ $Pb_{1-x}Sn_xTe$

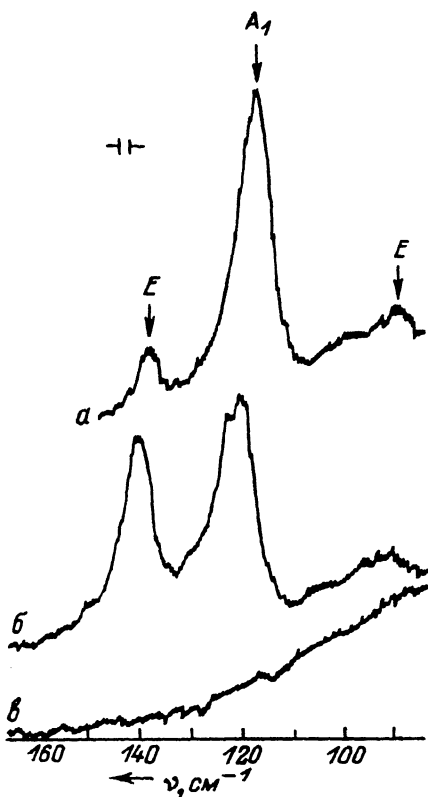
Ю.А. Алешенко, Н.Н. Берченко,
А.И. Винникова, Л.К. Водопьянов,
А.В. Матвеевко, Ю.В. Медведев,
Е.А. Третьякова

Важным фактором, определяющим параметры и стабильность приборов на основе полупроводников $A^{III}B^{V}$ при использовании в качестве диэлектрика собственных оксидов, является то, что непосредственно в процессе окисления [1] и особенно при последующих термообработках [2] на границе раздела происходит выделение металлоидов U группы. Для соединений $A^{III}B^{V}$ диаграмма сосуществующих фаз также предсказывает выделение при окислении элементарного халькогена [3], однако экспериментально это не подтверждено.

Целью настоящей работы является исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) условий появления элементарного теллура в структурах оксид - $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0; 0.2$). Этот метод был успешно использован для обнаружения элементарных мышьяка и сурьмы на границе раздела оксид - $A^{III}B^{V}$. На поверхности $CdTe$ и $Cd_xHg_{1-x}Te$ КР позволяет выявлять слой элементарного теллура толщиной ~ 1 нм [4, 5].

Спектры КР возбуждались излучением Ar^+ лазера ($\lambda=0.488$ мкм) в геометрии на отражение. Неупругорассеянное излучение анализировалось двойным решеточным монохроматором ДФС-24 и регистрировалось ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Следует учесть, что $Pb_{1-x}Sn_xTe$ имеет кубическую структуру с центром инверсии типа $NaCl$, поэтому его оптические колебательные моды неактивны в КР первого порядка, т.е. вклад в общий спектр КР дает только оксидный слой и граница раздела его с полупроводником.

Исследовались структуры, полученные анодным [6] и химическим [7] окислением поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$. В качестве исходной использовалась поверхность эпитаксиальных слоев, выращенных вакуумным испарением на подложках BaF_2 (Ш) и химически травленая поверхность (100) объемных монокристаллов.



Спектр комбинационного рассеяния при комнатной температуре а — для монокристаллического образца теллура; б — для анодного оксида $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, отожженного в вакууме при 250 °C в течение 16 часов; в — для „естественно“ окисленной поверхности $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Такие поверхности вследствие хранения на воздухе покрыты „естественным“ оксидом толщиной ~ 3 нм [8]. Полосы КР, соответствующие элементарному теллуру, для этих поверхностей обнаружить не удалось (см. рисунок) т.е. количество его, выделяющееся в процессе „естественного“ окисления при комнатной температуре, по крайней мере меньше предела чувствительности метода КР.

Для анодных (АО) и химических (ХО) оксидов $PbTe$ и $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, не прошедших

термообработку, полосы КР теллура также отсутствуют. Для АО $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ появление полос КР элементарного теллура наблюдается только после длительного (более 10 часов) отжига в вакууме при 250 °C (см. рисунок). Для АО $PbTe$ эти полосы отсутствуют даже после отжига при 250 °C в течение 64 часов. Их удалось обнаружить только после отжига при 350 °C в течение 1 часа, хотя их интенсивность была значительно меньше, чем для АО $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ после аналогичной обработки.¹ Для ХО как $PbTe$, так и $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ отжиг в этих же режимах не приводил к появлению полос КР элементарного теллура.

Появление элементарного теллура в составе АО $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ объясняется термически стимулируемой реакцией оксида с полупроводником:



¹ Температура 350 °C была выбрана в качестве верхней в данных экспериментах, так как уже при этой температуре происходит достаточно быстрое общее изменение состава оксида [9].

Контакт же TeO_2 с $PbTe$ термодинамически стабилен, и фазовый состав оксида $PbTe$ после термообработки при 250 °С не меняется.

Подтверждение того, что реакция (1) осуществляется именно на границе раздела оксид-полупроводник, дает сравнение результатов по отжигу АО в вакууме и по термическому окислению $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ на воздухе при тех же температурах.

При 250 °С окисление на воздухе также приводит к появлению элементарного теллура вследствие реакции непосредственного окисления:



В то же время после окисления при 350 °С элементарный теллур на поверхности $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ отсутствует, что можно объяснить его десорбцией. Теллур же, выделяющийся на границе раздела при отжиге АО при 350 °С, предохраняется от десорбции слоем оксида.

Высокую термическую стабильность ХО можно объяснить, если предположить, что для ХО на границе раздела с полупроводником отсутствует TeO_2 . Это хорошо согласуется с данными электронной ОЖЕ-спектроскопии [7], в соответствии с которыми теллур полностью окислен только на поверхности ХО. Так как КР позволяет исключить существование в ХО элементарного теллура, то можно считать, что при получении ХО полного окисления полупроводника не происходит, и в оксиде имеется некоторое количество $PbTe$, а это в сочетании со SnO_2 , накапливающимся у границы раздела, обеспечивает термическую стабильность системы ХО - $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

По сравнению с монокристаллическим образцом для теллура, выделившегося при отжиге АО, наблюдается некоторое уширение спектров КР и сдвиг моды A_1 (120 см^{-1}) в высокочастотную область. Это соответственно объясняется поликристаллическостью выделившегося слоя теллура и присутствием в нем деформаций растяжения. Известно, что на плоскости $PbTe$ (Ш) теллур растет в направлении оси (001). При этом рассогласование решеток ($a_{Te} = 0.446 \text{ нм}$ и $a_{PbTe} = 0.457 \text{ нм}$) должно приводить к растяжению растущего слоя теллура.

В заключение следует отметить, что исследования КР для АО и ХО в широком диапазоне спектра показали отсутствие полос КР, характерных для спектров КР простых оксидов. Это, по-видимому, как и в случае АО $Cd_xHg_{1-x}Te$, связано со стеклообразной структурой АО и ХО $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [10].

Л и т е р а т у р а

- [1] Смирнова Т.П., Белый В.И., Захарчук Н.Ф. // Поверхность. 1984. № 2. С. 94-99.
- [2] Schwartz G.P. // Thin Solid Films. 1983. v. 103. N 1. P. 3-16.
- [3] Медведев Ю.В., Берченко Н.Н., Костиков Ю.П. и др. // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. 1987. Т. 23. № 1. С. 108-111.

- [4] A m i r t h a r a j P.M., T i o n g K.K., P a r a y a n t h a l P. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. N 1. P. 226-232.
- [5] Алешенко Ю.А., Водопьянов Л.К., Войцеховский А.В. и др. - Примеси и дефекты в узкозонных полупроводниках. Материалы Всесоюзного семинара, Павлодар, 1987, с. 211-214.
- [6] Берченко Н.Н., Винникова А.И., Матвеевко А.В. и др. // Поверхность. 1988. № 10. С. 92-97.
- [7] Берченко Н.Н., Гришина Т.А., Драбкин И.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14, № 12. С. 1071-1075.
- [8] Bettini M., Richter H.S. // Surface Sci. 1979. V. 80. N 1. P. 334-343.
- [9] Bettini M., Brandt G., Rotter S. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. N 5. P. 1548-1552.
- [10] Adar F., Kvass R.E., Rhiger D.R. Proc. Conf. Adv. Mater. Character. N.Y., 1983, P. 215-221.

Львовский
политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступило в Редакцию
21 декабря 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 3
05.4

12 февраля 1989 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПАРАМЕТРЫ КЕРАМИКИ $Tl-Ba-Ca-Cu-O$

М.Ф. Верешак, А.К. Жетбаев,
А.Н. Озерной, С.П. Сеньшин,
А.И. Поляков, Ю.А. Рябикин,
Л.В. Жантикина, М.К. Мукушева,
О.В. Зашквара

В работах [1-2] было показано, что керамика сложного состава $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ может обладать сверхпроводящими (СП) свойствами. Однако температура СП перехода T_c в этой системе имеет широкий ряд значений даже при одном и том же соотношении компонент.

Нами изучена зависимость T_c от температуры синтеза $T_{\text{син}}$ для образцов двух составов $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ и $Tl_2Ba_1Ca_3Cu_3O_x$. Измерения T_c проводились индуктивным и резистивным методами.

Синтез керамики $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ проводился в два этапа. Вначале готовилась шихта из оксидов бария и меди. Отожженную шихту размалывали, добавляли в нее в нужных пропорциях Tl_2O_3