

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ СЕРЕБРА НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА-ОЛОВА

О.В. Александров, И.Н. Зеликман, К.В. Киселева

УДК 621.382

Исследовано влияние примеси серебра в интервале концентраций $(0,2 - 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на микротвердость $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$. Обнаружен резкий спад микротвердости при содержании Ag, более 10^{17} см^{-3} , что объясняется увеличением концентрации термодинамически равновесных вакансий в $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$.

Ранее в /1/ была исследована зависимость параметра a кубической решетки монокристаллов $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ от примеси серебра в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Полученные результаты показали, что при концентрации Ag более 10^{17} см^{-3} параметр a резко уменьшается от 6,434 до 6,430 Å (рис. 1). При тех же концентрациях серебра было установлено увеличение концентрации дырок от $2 \cdot 10^{19}$ до $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и уменьшение их подвижности от $3 \cdot 10^3$ до $10^2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ /1/. Это позволило авторам /1/ высказать предположение, что атомы серебра при концентрации более 10^{17} см^{-3} предотвращают образование нейтральных вакансационных комплексов в процессе роста кристалла, в результате чего увеличивается концентрация единичных вакансий на подрешетке металла, а следовательно, и концентрация дырок.

Для получения экспериментального подтверждения механизма опровергнутого (через вакансационную подсистему) действия легирующей примеси серебра на электрофизические свойства узкозонного полупроводника $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ представлялось целесообразным исследовать на этом же материале зависимость микротвердости H_u от содержания примеси Ag, поскольку известно, что в хрупких материалах, к которым относится твердый раствор $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$, вследствие малой подвижности дислокаций носителями пластической деформации могут быть вакансии и (или) межузельные атомы

/2/. В нашем случае вклад межузельных атомов может не учитываться, так как в теллуридах свинца-олова р-типа проводимости превалирующим типом собственных дефектов являются вакансии, а их полная концентрация (заряженных и нейтральных) при концентрации дырок $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ может доходить до 10^{21} см^{-3} /3/. Таким образом, если при содержании Ag более 10^{17} см^{-3} наступает размножение вакансий на подрешетке металла, то, начиная с этих концентраций примеси, следует ожидать уменьшения микротвердости материала.

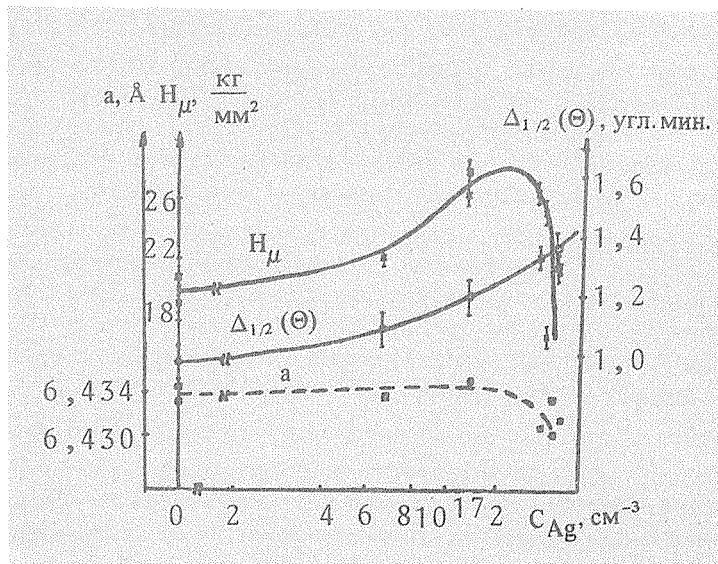


Рис. 1. Зависимости микротвердости H_{μ} , полуширины $\Delta_{1/2}(\Theta)$ рентгеновского дифракционного рефлекса (400) и параметра a кристаллической решетки $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ от содержания Ag.

Монокристаллы $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ выращивались из газовой фазы при температуре 700-800 °С. Серебро вводилось в кристаллы в процессе их кристаллизации в виде Ag и AgTe, а концентрация вошедшей в кристаллы примеси определялась с помощью количественного спектрального анализа, чувствительность которого к этому элементу составляла $5 \cdot 10^{-5}$ ат. % при точности 10÷20% от измеряемой величины.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3. Вдавливание алмазной пирамиды производилось на сколах по плоскостям спайности {100} и на кристаллографически неориентированных поверхностях холловских образцов. Нагрузка составляла 3 г, поэтому при образовании отпечатков пирамиды процессы пластической деформации преобладали над разрушением. На каждом образце делалось от 10 до 20 отпечатков. Величина относительной ошибки измерения H_μ не превышала 4%. Исследования геометрической формы отпечатков в интерференционном микроскопе МИИ-4 и распределения дислокационных ямок травления в деформированной области кристалла и прилегающих к ней участках показало, что у всех исследованных образцов навалы (выбросы материала из-под индентора вокруг отпечатков) в пределах точности эксперимента ($\approx 300 \text{ \AA}$) отсутствуют, а плотность дислокаций в деформированной области и вокруг нее не увеличивается. Это означает, что под действием алмазного индентора происходит "инъекция" атомов основного вещества в вакансационные пустоты.

Результаты измерений зависимости микротвердости H_μ монокристаллов $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ от содержания в них серебра приведены на рис. 1. Увеличение концентрации примеси сначала увеличивает, а затем резко уменьшает H_μ , так что при содержании примеси $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ микротвердость принимает значение меньшее, чем у нелегированного материала. Сопоставление полученной зависимости H_μ с аналогичной зависимостью параметра a кристаллической решетки (см. рис. 1) показывает, что резкое уменьшение H_μ и a происходит при одной и той же концентрации серебра ($1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), что, на наш взгляд, является подтверждением высказанного в [1] предположения о лавинном образовании заряженных вакансий на металлической подрешетке твердого раствора $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ под влиянием примеси Ag в процессе кристаллизации материала, причем из характера зависимостей H_μ и a следует, что это влияние носит "пороговый" характер.

В заключение представляется целесообразным обсудить возможные причины увеличения микротвердости $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ в области концентраций примеси Ag менее 10^{17} см^{-3} (рис. 1). Если предположить, что введение Ag вызывает локальную деформацию кристаллической решетки, что, как известно [4], должно повышать микротвердость, то с учетом ионных радиусов Pb^{2+} , Sn^{2+} и Ag^{1+} (1,26; 1,02 и 1,13 Å соответственно) следует сделать вывод, что по крайней мере первые порции примеси (вплоть до 10^{17} см^{-3}) входят в кристаллическую решетку по механизму внедрения в ее междоузлия. Обнаруженное в области концентраций примеси Ag менее 10^{17} см^{-3}

увеличение угловой полуширины $\Delta_{1/2}(\Theta)$ рентгеновских дифракционных рефлексов типа (h00) (рис. 1) подтверждает сделанный вывод.

Таким образом, исследование зависимости микротвердости кристаллов $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ от концентрации введенной в процессе кристаллизации примеси Ag подтвердило справедливость предложенного в [1] механизма влияния этой примеси на электрофизические свойства, а также дало информацию о способе размещения этой примеси в решетке $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$.

Авторы выражают благодарность Г.А. Калюжной за предоставление образцов $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te(Ag)$.

Поступила в редакцию 18 декабря 1984 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Горина Ю.И. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 42 (1981).
- Акури М.Ш. Пластическая деформация тугоплавких кристаллов за счет перемещения точечных дефектов. Канд. диссертация, Институт кристаллографии АН СССР, М., 1983.
- Горина Ю.И. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 11, 24 (1975).
- Дзюбенко Н.И. и др. Неорганические материалы, 19, № 9, 1457 (1983).