

О ПРИРОДЕ ДЕФЕКТОВ В НЕЛЕГИРОВАННОМ РЬТЕ

Ю. И. Горина, Г. А. Каложная, К. В. Киселева,  
Н. Н. Сентюрина, Н. И. Строганкова, А. Г. Турьянский

УДК 620.192.3

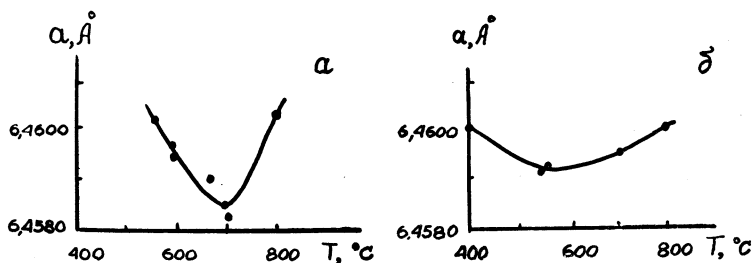
Определена область существования соединения РЬТе методами рентгеноструктурного анализа и измерения оптического поглощения паров Те над кристаллами РЬТе. Ширина области гомогенного равна  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, в то время как концентрация носителей, определенная на этих же образцах, на два порядка ниже. Причина расхождения заключается в наличии в РЬТе электрически нейтральных вакансий.

Ранее в работах /1,2/ были предприняты попытки определить область существования РЬТе в твердом виде от 400°C вплоть до температуры плавления соединения. Для получения предельных составов РЬТе маленькие образцы вырезались из кристаллов, полученных методом Чохральского, и отжигались при всех исследуемых температурах в присутствии двухфазных образцов, где жидкая фаза была обогащена либо свинцом, либо теллуром. Пределы области существования, т.е. степень отклонения состава образца от стехиометрического, авторы отождествляли с концентрацией собственных носителей заряда — доноров или акцепторов. Согласно их измерениям область гомогенности составила  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Поскольку в /3/ было показано, что концентрация носителей заряда в полупроводниках не может служить мерой отклонения состава материала от стехиометрии, нам представлялось целесообразным оценить кристаллохимическими методами область существования РЬТе, исследуя образцы, предельный равновесный состав которых обеспечивался технологией приготовления во время синтеза материала.

С целью изготовления образцов постоянного и воспроизводимого состава кристаллизацию проводили из насыщенных растворов компонентов при наложении постоянной разности температур порядка 50°C на раствор-расплав в откачанной кварцевой ампуле. Используемый метод обеспечивал изготовление образцов предель-

ных равновесных составов, соответствующих точкам солидуса при данной температуре кристаллизации со стороны как свинца, так и теллура -  $\text{PbTe}(\text{Pb})$  и  $\text{PbTe}(\text{Te})$ . Все образцы, выращенные из раствора в  $\text{Pb}$ , имели  $n$ - тип проводимости, а из раствора в  $\text{Te}$  -  $p$ - тип проводимости.



Р и с.1. Зависимость параметра кристаллической решетки  $a$  от температуры кристаллизации для  $\text{PbTe}(\text{Te})$  (а) и  $\text{PbTe}(\text{Pb})$  (б)

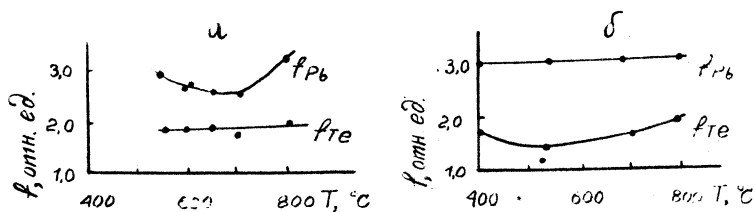
На полученных материалах  $\text{PbTe}(\text{Pb})$  и  $\text{PbTe}(\text{Te})$  были исследованы зависимости параметра кристаллической решетки от температуры кристаллизации (рис.1).

Из приведенных графиков следует, что теллурид свинца является двусторонней фазой переменного состава, причем концентрация дефектов, за счет которых осуществляются отклонения от стехиометрии, сначала растет с увеличением температуры кристаллизации, а затем падает.

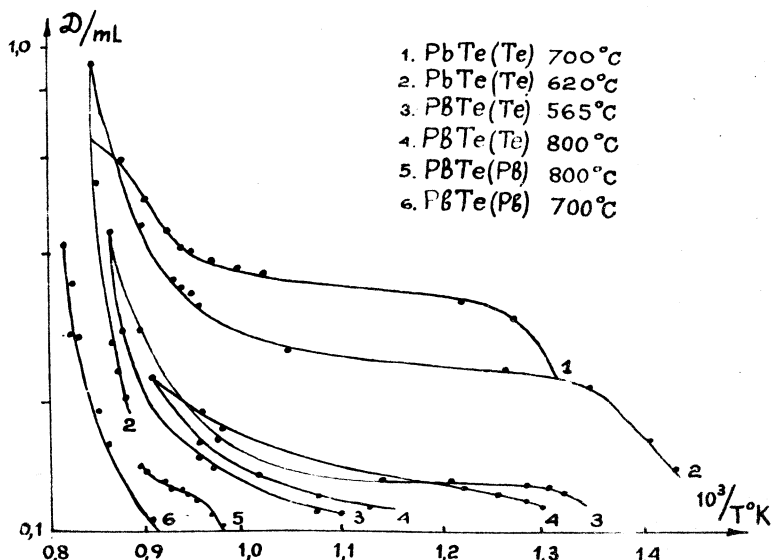
Природа образовавшихся дефектов и их динамика в зависимости от температуры кристаллизации были установлены путем анализа изменения интегральных интенсивностей линий дэбааграмм, в результате чего были построены температурные зависимости атомных факторов рассеяния  $f_{\text{Pb}}$  и  $f_{\text{Te}}$ , пропорциональных усредненной концентрации электронов в узлах соответствующих подрешеток. Зависимости  $f_{\text{Pb}}(T)$  и  $f_{\text{Te}}(T)$  (см. рис.2) показали, что отклонения от стехиометрии в  $\text{PbTe}(\text{Pb})$  осуществляются путем образования вакансий  $\text{Te}$ , а в  $\text{PbTe}(\text{Te})$  - образованием вакансий  $\text{Pb}$ .

Исследование природы собственных дефектов  $\text{PbTe}$ , реализующих отклонения от стехиометрии, в настоящей работе проводилось также с помощью метода оптического поглощения паров  $\text{Te}_2$  над

кристаллами  $\text{PbTe}$  /4/. Для этого образцы нагревали выше температуры плавления и измеряли оптическую плотность паров  $\text{PbTe}$  и  $\text{Te}_2$  при охлаждении от  $930^\circ$  до  $350^\circ\text{C}$  (рис.3).



Р и с.2. Зависимости атомных факторов рассеяния  $f_{\text{Pb}}$  и  $f_{\text{Te}}$  от температуры кристаллизации для  $\text{PbTe}(\text{Te})$  (а) и  $\text{PbTe}(\text{Pb})$  (б)



Р и с.3. Температурная зависимость оптической плотности над кристаллами  $\text{PbTe}(\text{Te})$  и  $\text{PbTe}(\text{Pb})$

Анализ кривых рис.3 показал, что участки в области температуры от  $930^\circ$  до  $870^\circ$  соответствуют сумме оптических плотностей паров  $\text{PbTe}$  и  $\text{Te}_2$  над кристаллами. Согласно работе /5/ при  $t \sim 870^\circ$

оптическая плотность паров  $\text{PbTe}$  на  $\lambda = 410$  мкм становится весьма малой. Вследствие этого второй участок кривой в интервале от  $270^\circ$  вплоть до  $t = 450^\circ$  (температура затвердевания теллура) практически следует рассматривать только как изменение оптической плотности ненасыщенных паров  $\text{Te}_2$  над  $\text{PbTe}$ , третий же участок кривой соответствует давлению паров  $\text{Te}$  над твердым теллуrom. Это означает, что высота квазиplateau второго участка является мерой степени отклонения состава исследуемых кристаллов  $\text{PbTe}(\text{Te})$  от состава кристаллов, выпавших при максимальной температуре кристаллизации. Рассчитанная по этим данным область гомогенности  $\text{PbTe}(\text{Te})$  при  $700^\circ\text{C}$  оказалась равной  $1,44 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Измеренные методом Холла для этих же образцов концентрации дырок оказались равными  $2,2 \cdot 10^{18}$  и  $1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (температуры кристаллизации соответственно  $700$  и  $800^\circ\text{C}$ ), что по порядку величины хорошо согласуется с данными работы [1], но на два порядка меньше установленной нами ширины области гомогенности.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты подтверждают, что теллурид свинца является двухсторонней фазой переменного состава. Отклонения от стехиометрии осуществляются в нем в обе стороны путем образования вакансий в подрешетках либо свинца, либо теллура, определяя соответственно p- и n-типы проводимости собственного материала.

Однако, если считать, что процесс образования в кристаллической решетке единичных вакансий приводит к возрастанию усредненного значения параметра  $a$  ячейки [6], на основании полученных в настоящей работе зависимостей  $a(T)$  следует предположить возможность вторичных процессов образования вакансионных кластеров и, как следствие этого, образования фаз предвыделения второго компонента решетки. Наличие вакансионных кластеров позволяет также достаточно просто объяснить обнаруженное нами расхождение на два порядка между концентрациями электрически активных (дырок) и термодинамически равновесных вакансий теллурида свинца.

Поступила в редакцию  
8 июля 1975 г.

## Л и т е р а т у р а

1. R. F. Vrebrick, R. S. Allgaier. J. Chem. Phys., 32, 1826 (1960).
2. R. F. Vrebrick, E. Gubner. J. Chem. Phys., 36, 1283 (1962).
3. С. А. Медведев, С. Н. Максимовский, К. В. Киселева, Ю. В. Клевков, Н. Н. Сентюрина. Неорганические материалы, 9, № 3, 356 (1973).
4. С. А. Медведев, Б. Д. Копыловский, Н. Н. Сентюрина. Сб. "Теллурид кадмия", М., изд. "Наука", 1968 г., стр. 19.
5. R. F. Vrebrick, A. J. Strauss. J. Chem. Phys., 40, N 11, 3230 (1964).
6. Г. С. Жданов. Физика твердого тела. Изд. МГУ, 1961 г.