

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н. С. КУРНАКОВА АН СССР

На правах рукописи

ШЕРОВ ПИР НУРАЛИЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СЕГРЕГАЦИИ  
ПРИМЕСЕЙ В ТЕЛЛУРИДЕ СУРЬМЫ

(02.00.04 — физическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1979

Работа выполнена в лаборатории химической термодинамики ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР и лаборатории физики полупроводников Физико-технического института им. С. У. Умарова АН Таджикской ССР.

Научные руководители:

доктор химических наук, старший научный сотрудник ШЕВ-ЧЕНКО В. Я.

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник МАВЛОНОВ Ш. М.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор ЕВСТРОПЬЕВ К. К.

кандидат химических наук КОВАЛЕВА И. С.

Ведущая организация:

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

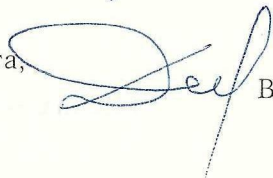
Защита состоится „24“ Февраля 1979 г. в 10<sup>00</sup> часов, на заседании Специализированного совета К 002.37.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук при ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Адрес института: 117071, Москва, В-71, Ленинский пр., 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы Академии наук СССР (Москва, В-71, Ленинский пр., 31).

Автореферат разослан „20“ Февраля 1979 г.

Ученый секретарь  
Специализированного совета,  
кандидат химических наук



В. П. ДАНИЛОВ

Актуальность работы. Одной из главных задач современного материаловедения является получение материалов различного целевого назначения, свойства которых можно изменять в необходимом направлении. Для решения этой задачи, в частности, для получения полупроводниковых материалов, необходимо изучить зависимости состав-реальная структура-свойства. Известно, что легирование является основным средством управления свойствами полупроводников, следовательно, изучив физику-химию и кинетику процессов сегрегации, можно определить эффективный способ получения нужного материала.

В настоящее время важное народнохозяйственное значение имеют легированные полупроводники для термоэлектрического способа преобразования энергии. Для создания соответствующих приборов необходимы материалы с высокой термоэлектрической добротностью в широком температурном интервале. К числу таких материалов относится и соответствующим образом легированное соединение  $Sb_2Te_3$ , которое успешно применяется в качестве положительных ветвей термогенераторов. Для расширения температурного диапазона применения этого материала и оптимизации его характеристик используют легирование различными примесями, что требует всестороннего изучения физико-химических и электрофизических свойств легированных кристаллов.

Несмотря на то, что влияние некоторых примесей на электрофизические свойства монокристаллов теллурида сурьмы начали изучать довольно давно, однако, физико-химия поведения и характер распределения примесей, зависимость коэффициентов сегрегации от исходной концентрации, скорости выращивания монокристаллов теллурида сурьмы не были изучены. Для успешного и эффективного легирования монокристаллов в процессе их роста необходимы знания коэффициентов сегрегации примесей.

Важна практически и обратная задача: так как коэффициент сегрегации примесей является физико-химической константой, определяю-

щей степень разделяемости полупроводника и примеси кристаллизационными методами, то его знание позволяет получать чистый кристаллы. Поскольку в полиметаллических минералах наряду с  $Sb$  и  $Te$  имеется значительное содержание элементов-спутников, таких как  $Ag$ ,  $Tl$ ,  $Sn$ ,  $Se$  и др., является актуальной (в научном и прикладном значении) проблема изучения характера их распределения и оценка порога очистки от естественных примесей, концентрация которых ещё может оказывать существенное влияние на термоэлектрические характеристики выращенных монокристаллов  $Sb_2Te_3$ . Таким образом, решение этой и других, связанных с ней проблем, позволило бы научно обосновать технологию получения чистого  $Sb_2Te_3$ .

Поэтому основными задачами диссертации являлись:

1. Исследовать коэффициенты распределения ряда примесей в широком интервале концентраций.
2. Изучить физико-химические свойства и реальную структуру легированных кристаллов и установить механизм взаимодействия примесей с теллуридом сурьмы.
3. Установить влияние примесей на электрические и термоэлектрические свойства.

Результаты исследования должны служить физико-химической основой технологии совершенных легированных монокристаллов этого соединения.

Определение коэффициента сегрегации примесей для  $Sb_2Te_3$ , впрочем также как и для других полупроводников обычными методами физико-химического анализа затруднена из-за очень маленьких концентраций ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$  ат%) легирующего компонента. Наиболее подходящим по точности методом, позволяющим изучать сегрегацию примесей в широком интервале концентраций, является метод автордиографии, который для теллурида сурьмы развит не был. Этот вопрос также явился предметом изучения в диссертации.

Постановка исследования.

Для решения этих задач необходимо было проведение следующих исследований:

1. Оработать технологию выращивания совершенных монокристаллов теллурида сурьмы из расплава методом Чохральского, в том числе легированных примесями при их отдельном и совместном введении.

2. Рентгеноструктурными, микрорентгеноспектральными и электронно-эмиссионными методами исследовать реальную структуру полученных монокристаллов  $Sb_2Te_3$ .

3. Авторадиографическим методом изучить процесс сегрегации и определить эффективные и равновесные коэффициенты сегрегации примесей ( $Ag, Tl, Sn$  и  $Se$ ) в теллуриде сурьмы в зависимости от исходной концентрации и скорости кристаллизации. Применяя радиоактивный изотоп ( $Sn-113$ ), исследовать процесс диффузии и растворимость олова в монокристаллах теллурида сурьмы.

Изучить в практически важном интервале температур 77-500° влияние легирующих элементов на электрические свойства и их анизотропию в монокристаллах теллурида сурьмы.

Научная новизна.

Методом Чохральского с применением специальной кварцевой камеры, предотвращающей испарение компонентов, выращены совершенные монокристаллы теллурида сурьмы. Исследовано распределение по кристаллу наиболее употребляемых при легировании примесей ( $Ag, Tl, Sn, Se$ ) с применением радиоактивных элементов  $Ag-110, Tl-204, Sn-113$  и  $Se-75$ . Определены значения равновесного коэффициента сегрегации примесей ( $Ag, Tl, Sn$  и  $Se$ ) в монокристаллах теллурида сурьмы.

Исследованы процессы сегрегации примесей и определены эффективные коэффициенты сегрегации примесей в зависимости от исходной концентрации и скорости роста при простом и сложном (при двойном)

легирования монокристаллов теллурида сурьмы. Установлено, что при сложном легировании значения коэффициентов сегрегации выше, чем при раздельном легировании этими же примесями.

Изучено влияние реальной структуры на электрические свойства теллурида сурьмы. В интервале от 77-500°K - исследовано влияние примесей на анизотропию электрических свойств выращенных монокристаллов. Показано, что коэффициент анизотропии электрических характеристик уменьшается с увеличением концентрации легирующих элементов.

#### Практическая ценность работы.

1. Разработана технология чистых и легированных монокристаллов из расплавов по методу Чохральского.

2. Определены константы сегрегации и диффузии теллурия, селена, олова и серебра в монокристаллах  $Sb_2Te_3$ , которые могут служить справочными данными.

3. Проведенные в Институте радиотехники и электроники АН СССР исследования показали, что термоэлементы из монокристаллов теллурида сурьмы, использованные в качестве чувствительных датчиков измерителей мощности, показали характеристики на уровне лучших образцов ваттимида и диарсенида кадмия. При этом предельная чувствительность составила 20 мквт при инерционности 0,5 сек. В акте об использовании указано, что эти термоэлементы пригодны для создания некоторых модификаций измерителя мощности.

В диссертации приведена справка о внедрении.

#### Апробация работы.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 9 статьях. Результаты работы были доложены на Всесоюзной конференции по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа  $A^3B^5$  и сложных соединений типа  $A^2B^4C_2^5$  (Ашхабад, 22-24 сентября 1971 г.), на IV Всесоюзном совещании по росту кристаллов (Цахкадзор, Армянская ССР, сентябрь 1972 г.). На III и IV республиканских конференциях молодых

ученых и специалистов Таджикской ССР (Душанбе, 1970, 1974), а также на семинарах лаборатории химической термодинамики ИОНХ АН СССР и физики полупроводников ФТИ АН Тадж.ССР.

### Объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, общих выводов, приложения и списка литературы. Работа изложена на 154 стр., содержит 73 рис. и 23 таблицы. Список использованной литературы содержит 103 русских и иностранных наименований.

Глава I. В первой главе приводятся результаты анализа диаграммы состояния, структуры и химической связи теллурида сурьмы, приведены данные по физико-химическим и электрическим свойствам и влиянию примесей на электрические свойства. Исходя из проведенного обзора в заключении главы конкретизированы задачи диссертации и указаны пути их решения.

Глава 2. В части I второй главы описаны методики синтеза и выращивания легированных и не легированных монокристаллов теллурида сурьмы. В качестве исходных материалов использовался теллур Т-А1 и сурьма Су-000 "Экстра". Проводилась дополнительная очистка теллура методом направленной зонной перекристаллизации.

Синтез осуществляли путем прямого сплавления исходных элементов высокой степени чистоты (не менее 99,999% основного компонента), концентрация легирующих примесей варьировалась в интервале  $10^{-4}$ -1 вес. %.

Монокристаллы выращивались по методу Чохральского в специальной кварцевой камере с двухзонным нагревом для предотвращения испарения компонентов в атмосфере чистого водорода. Скорость выращивания составляла 0,1-0,4 мм/мин.

Во второй части второй главы приводятся методики исследования монокристаллов теллурида сурьмы. Для определения структурных нарушений и оценки степени совершенства монокристаллов использовался метод Будживара и Ланга. Электронно-эмиссионным методом исследовались

поверхности скола кристалла. Микроструктурный анализ был выполнен на микрорентгеноспектральном анализаторе "Сомвак", позволяющим проводить химический анализ на содержание всех элементов с точностью до 1% ат.

Концентрация легирующих примесей по длине монокристаллов определялась с помощью метода автордиографии. Чувствительность этого метода на радиоактивных изотопах  $Ag^{110}$ ,  $Tl^{204}$ ,  $Sn^{113}$  и  $Se^{75}$  была не хуже чем  $10^{-4}$  вес.%. Эффективный коэффициент сегрегации ( $K_{эфф}$ ) определялся, исходя из предположения, что распределение при нормальной направленной кристаллизации подчиняется уравнению [1].

$$C = K_{эфф} C_0 (1 - g)^{K_{эфф}}, \quad (1)$$

где  $C_0$  - исходная концентрация примеси и  $C$  - концентрация примеси на расстоянии  $g$  от начала монокристалла.

Для обработки значения эффективного коэффициента сегрегации применяли метод наименьших квадратов.

Измерение электрических свойств электропроводности ( $\sigma$ ), термоэдс ( $\alpha$ ), постоянной Холла ( $R$ ) проводили компенсационным методом при постоянном токе в интервале температур 77-500°K. Точность измерения  $\sigma$  составляла 5%,  $R$  и  $\alpha$  около 10%.

В конце второй главы проведен детальный анализ методических и инструментальных ошибок.

Глава 3. Результаты исследования сегрегации примесей при выращивании монокристаллов теллурида сурьмы изложены в третьей главе диссертации.

Для всех радиоизотопов изучались концентрационный и скоростной зависимости коэффициента сегрегации примесей в монокристаллах теллурида сурьмы (табл. I).



Таблица I

Значение эффективных коэффициентов сегрегации примесей селена и таллия в  $Sb_2Te_3$  при различных скоростях вытягивания (значения  $K_0$  при  $v \rightarrow 0$  получены экстраполяцией)

Примеси, $C_0$ вес.%	$K_{эфф.}$ при $v$ , мм/мин.				
	0	1	0,1	1	0,4
Tl-204	$7 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,22	0,34	0,37
	$1 \cdot 10^{-4}$	0,15	0,20	0,32	0,34
	$6 \cdot 10^{-5}$	0,13	0,18	0,30	0,33
Se-75	$1 \cdot 10^{-2}$	0,44	0,50	0,55	0,60
	$5 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,31	0,36	0,50
	$1 \cdot 10^{-3}$	0,07	0,11	0,22	0,30
Ag-110	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,18	0,22	0,33	0,35
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,21	0,34	0,32
	$2 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,20	0,23	0,30

Из таблицы видно, что для исследованных примесей коэффициенты сегрегации уменьшаются с уменьшением исходной концентрации. При малых концентрациях примеси коэффициент сегрегации в зависимости от концентрации примеси изменяется линейно [2] :

$$K_0 = K_0^* (1 + \alpha C) \quad (2)$$

где  $K_0$  - величина коэффициента сегрегации вблизи точки плавления основного компонента ( $K_0 \rightarrow K_0^*$  при  $C_0 \rightarrow 0$ ), а при больших концентрациях примеси коэффициент сегрегации изменяется по более сложной зависимости :

$$K_0 = K_0^* (1 + \alpha C_0 + \dots) \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{\Delta S_1} (R \ln K_0^* + \Delta S_2) \quad (4)$$

Уравнения (3) и (4) имеют место для концентрационной зависимости коэффициента сегрегации в случае идеальных растворов, где  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$  - соответственно энтропии плавления растворителя и примеси [3];  $R$  - универсальная газовая постоянная. При  $\alpha > 0$  коэффициента сегрегации с ростом концентрации увеличивается, а при  $\alpha < 0$  уменьшается и для температурной зависимости растворимости примеси при этом должен наблюдаться ретроградный характер.

Расчеты дают численные значения коэффициентов  $\alpha$  при различных скоростях (0,1; 0,2; 0,4 мм/мин) (рис. 1 а, б, в).

Аналогично были определены эффективные и равновесные коэффициенты сегрегации олова при выращивании монокристаллов теллурида сурьмы (табл.2).

Таблица 2

Зависимость коэффициентов сегрегации олова в  $Sb_2Te_3$  от исходной концентрации и от скорости кристаллизации

Sn -113 C <sub>0</sub> вес.%	K <sub>эфф.</sub> при v, мм/мин.				α при v, мм/мин.			
	0	0,1	0,2	0,4	0	0,1	0,2	0,4
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,41	0,50	0,55	0,65	-0,003	0,073	0,150	0,172
5 · 10 <sup>-4</sup>	0,28	0,33	0,50	0,53	-0,151	0,060	0,072	0,096
9 · 10 <sup>-5</sup>	0,15	0,17	0,40	0,52	-0,360	-0,340	-0,011	0,91

Таким образом видно, что в исследованном интервале концентраций и скоростей распределение серебра, селена, теллурия и олова в

$Sb_2Te_3$  носит планковский характер, т.е. описывается соответствующими уравнениями нормальной кристаллизации.

Во втором параграфе этой главы приведены результаты по диффузии олова в  $Sb_2Te_3$ .

Процесс диффузии проводился на монокристаллических образцах в интервале температур 450-600°C. Для этого из полученных монокристаллов теллурида сурьмы изготавливались образцы, торцы которых тща-

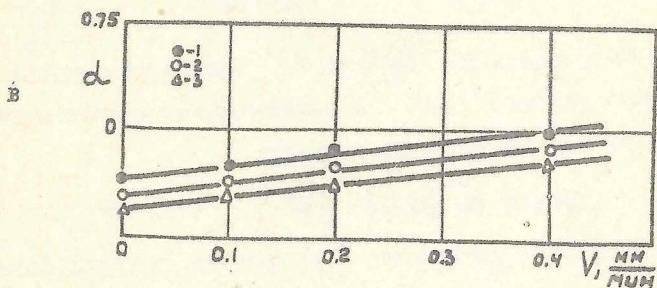
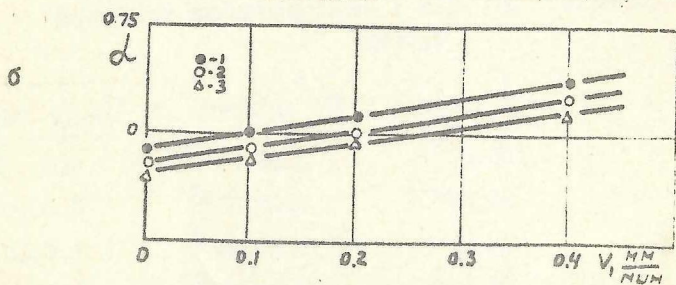
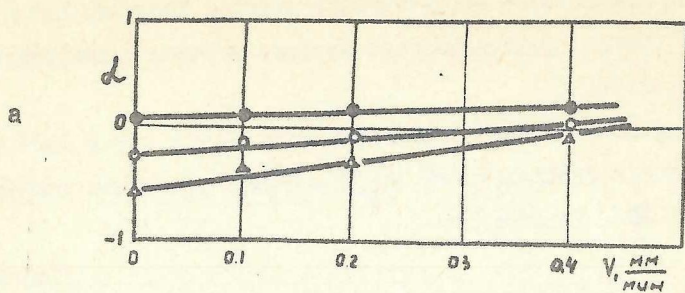


Рис. I (а, б, в). Зависимость коэффициента  $\alpha$  от скорости кристаллизации при заданных концентрациях примесей: (а - теллий, б - селен и в - серебро) 1 - 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,4 мм/мин.

тельно шлифовались и полировались. Затем образцы с нанесенным на торцы радиоизотопом помещались в эвакуированную до  $10^{-5}$  мм рт.ст. ампулу для дальнейшего диффузионного отжига. Диффузия олова была изучена с помощью радиоактивного изотопа методом последовательного снятия слоев.

Данные по измерению радиоактивности снятых слоев дают возможность получить распределение  $\lg C \sim f(\lg x)$  и вычислить коэффициент диффузии  $D$  (в табл.3).

Таблица 3

Температурная зависимость коэффициента диффузии и растворимости  $Sn - III$  в монокристаллах теллурида сурьмы

$T^{\circ}, C$	$t, \text{сек.}$	$D \text{ см}^2/\text{сек.}$	$C_{\text{max}} \text{ см}^{-3}$
450	$108 \cdot 10^3$	$2,26 \cdot 10^{-10}$	$9,0 \cdot 10^{18}$
500	$90 \cdot 10^3$	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{19}$
550	$72 \cdot 10^3$	$2,70 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{19}$
580	$54 \cdot 10^3$	$3,60 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{19}$
600	$32 \cdot 10^2$	$6,00 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{19}$

Из наклона зависимости  $\lg D \sim T^{-1}$  вычислена энергия активации диффузии равная  $1,2 \text{ эв}$  и составлено следующее эмпирическое уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = 4 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{1,2 \text{ эв}}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{сек.} \quad (5)$$

Из температурной зависимости коэффициентов диффузии олова в  $Sb_2Te_3$  можно определить его максимальную растворимость при различных температурах  $C_{\text{max}}$  (табл.3), откуда видно, что растворимость олова в  $Sb_2Te_3$  имеет ретроградный характер.

В случае, когда одновременно вводятся две примеси, нами подробно рассмотрен характер сегрегации примесей по длине кристаллов  $Sb_2Te_3$  и измерены коэффициенты сегрегации (как эффективные, так

и равновесные) в зависимости от концентрации и скорости кристаллизации. По характеру сегрегации примесей при простом и сложном легировании можно оценить и взаимодействие между самими примесями.

Методика легирования при этом такая же, как и при простом легировании, с той лишь разницей, что в расплав вводились одновременно две примеси: Se (нейтральный) и Tl-204 (радиоактивный) в равных количествах 1:1. Так как количество вводимой нейтральной примеси сравнительно мало, то в расчетах нами учитывалось только количество радиоактивной примеси. Общее количество вводимой примеси в случае Tl-204 + Se нейтр. варьировало от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  вес.%. Об введенные примеси отщесняются в конец монокристалла. Это подтверждается и тем, что значения коэффициентов сегрегации меньше единицы. Эти результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты определения коэффициентов сегрегации Tl-204 + Se нейтр. при сложном легировании теллурида сурьмы

Tl-204 + Se C <sub>0</sub> вес.%	нейтр.	K <sub>эфф.</sub> при v̇, мм/мин.			K <sub>0</sub>	α
		0,1	0,2	0,4		
2,5 · 10 <sup>-2</sup>		0,41	0,45	0,43	0,38	-1,6021
2,0 · 10 <sup>-2</sup>		0,29	0,29	0,28	0,28	-2,6990
3,0 · 10 <sup>-4</sup>		0,28	0,20	0,18	0,26	-3,5229

Обращает на себя внимание тот факт, что при сложном легировании значение коэффициентов сегрегации несколько выше (табл. 5), чем значения, полученные при простом легировании этими же примесями, т.е. эффективность очистки от двух примесей одновременно меньше. Характер сегрегации при двойном и простом легировании одинаков, следовательно вероятность образования каких-либо нейтральных комплексов или возможность сильного химического взаимодействия

примесей с веществом (  $Sb_2Te_3$  ) и между собой мала.

Таблица 5

Результаты определения коэффициентов сегрегации  
 $Se-75 + Tl$  нейтр. при сложном легировании  
 теллурида сурьмы

$Se-75 + Tl$ $C_0$ вес. %	нейтр.	$K_{эфф.}$ при $v$ мм/мин.			$K_0$	$\alpha$
		0,1	0,2	0,4		
$3 \cdot 10^{-2}$		0,36	0,37	0,41	0,34	-1,5229
$5 \cdot 10^{-3}$		0,39	0,31	0,36	0,36	-2,3010
$2 \cdot 10^{-3}$		0,31	0,36	0,32	0,26	-2,6990

Глава 4. Четвертая глава работы посвящена исследованию влияния примесей на электрические свойства легированных монокристаллов теллурида сурьмы.

Так как кристаллы теллурида сурьмы анизотропны, то все измерения электрических свойств ( $\sigma$ ,  $R$ ,  $\alpha$ ) проводились параллельно и перпендикулярно "с"-оси кристалла, т.е. определялись две компоненты тензора электропроводности, термоэдс и постоянной Холла. Оказалось, что анизотропия постоянной Холла, т.е. отношение  $R_{\perp}/R_{\parallel}$ , близка к единице. Измерения на монокристаллических образцах, легированных примесями  $Ag, Tl, Sn$  и  $Se$  проводились в широком интервале концентраций (от  $10^{-4}$  до 1 вес.%) и температур (77-500°K). Измерение электрических параметров в области низких температур проводилось в криостате, а в области высоких температур - в термостате. Измерения температурных зависимостей коэффициентов Холла ( $R$ ) электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термоэдс ( $\alpha$ ) проводились компенсационным методом при постоянном токе.

В таблице 6 приводятся данные по измерению электропроводности и коэффициента Холла для легированных теллием и селеном криста-

лов теллурида сурьмы.

Таблица 6

Свойства кристаллов  $Sb_2Te_3$  при  $77^{\circ}K$

Состав образцов	$77^{\circ}K$			$300^{\circ}K$		
	$\sigma_1, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma_{11}, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$R, \text{см}^3/\text{кул.}$	$\sigma_1, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\sigma_{11}, \text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$R, \text{см}^3/\text{кул.}$
челз. $Sb_2Te_3$	$2,1 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
$Sb_2Te_3 + 0,16\text{вс.}\%Tl$	$1,6 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^2$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
$Sb_2Te_3 + 0,5\text{вс.}\%Tl$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
$Sb_2Te_3 + 0,01\text{вс.}\%Se$	$7 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^{-2}$
$Sb_2Te_3 + 0,5\text{вс.}\%Se$	$5 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
$Sb_2Te_3 + 1,0\text{вс.}\%Se$	$5 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	$3,6 \cdot 10^{-2}$

Анизотропия электрических свойств при простом легировании теллуридом и селеном оценивалась по отношению компонентов тензора электропроводности  $\sigma_1 / \sigma_{11}$ . Оказалось, что по мере роста концентрации легирующей примеси отношение  $\sigma_1 / \sigma_{11}$ , особенно при комнатных температурах уменьшается.

Для всех исследованных образцов с повышением температуры постоянная Холла плавно увеличивается, причем с увеличением концентрации примеси возрастание коэффициента Холла начинается с более низких температур. Такое поведение температурной зависимости коэффициента Холла связано со сложной зонной структурой валентной зоны теллурида сурьмы, в частности, с существованием дополнительной подзоны валентной зоны [4, 5].

Из зависимости концентрации введенных в  $Sb_2Te_3$  атомов олова ( $N_{Sn-II3}$ )  $N_{Sn}$  от концентрации дырок (P), вычисленных по

измерению коэффициента Холла, определено, что каждый атом олова в среднем дает вклад в проводимость по I, I носителя, что хорошо согласуется с известными в литературе данными.

Благодаря применению радиоактивных изотопов серебра имеется возможность по интенсивности излучения  $Ag-110$  точно определять концентрацию введенных примесей серебра в каждом участке слитка. Для области концентраций от  $10^{17}$  до  $10^{18}$  см<sup>3</sup> серебра каждый атом серебра вносит по одному носителю - дырке в общую проводимость  $Sb_2Te_3$ . Дальнейшее увеличение концентрации серебра приводит к отклонению от этой зависимости, т.е. не все введенные в  $Sb_2Te_3$  атомы серебра электрически активны. На основе зависимости  $\rho \sim f(N)$  можно сделать заключение о том, что предельная максимальная растворимость серебра в  $Sb_2Te_3$  будет около  $8 \cdot 10^{18}$  атомов серебра в см<sup>3</sup>.

Электрические свойства легированных двумя примесями монокристаллов теллурида сурьмы приведены в табл.7.

Из полученных экспериментальных результатов (табл.7) следует, что при двойном легировании концентрация носителей почти не меняется с увеличением содержания примесей (селен-таллия, селен-серебро, селен-олово). При увеличении концентрации примесей ( $N$ )  $\sigma_1$  и  $\sigma_{II}$  убывают, а отношение их не зависит от  $N$ . Вычисленные значения холловских подвижностей  $\sigma_1 \cdot R$  и  $\sigma_{II} \cdot R$  с увеличением концентрации введенных примесей уменьшаются.

Анализируя данные, приведенные в четвертой главе, необходимо отметить следующее: основным фактором, определяющим изменение электрических свойств, является механизм рассеяния носителей тока. Однако, рассеяние носителей тока может одновременно определяться несколькими факторами, такими как тепловые колебания решетки, ионизированные и нейтральные примеси, вакансии, дислокации, электрон-электронное взаимодействие и т.д., причем участие каждого из них существенно зависит от температуры, концентрации и совершенства кристалла.



Таблица 7

Электрические свойства легированных двумя примесями монокристаллов теллурида сурьмы при 77 и 300°K

Состав образцов	77°K			300°K		
	$\sigma_1$ , ом <sup>1</sup> .см <sup>1</sup>	$\sigma_{II}$ , ом <sup>1</sup> .см <sup>1</sup>	R, см <sup>3</sup> /кв.	$\sigma_1$ , ом <sup>1</sup> .см <sup>1</sup>	$\sigma_{II}$ , ом <sup>1</sup> .см <sup>1</sup>	R, см <sup>3</sup> /кв.
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +0.1вс.%Tl	1,3.10 <sup>4</sup>	2,0.10 <sup>2</sup>	2,6.10 <sup>-2</sup>	8,5.10 <sup>3</sup>	1,5.10 <sup>2</sup>	3,8.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +0.58вс.%Tl	1,25.10 <sup>4</sup>	2,0.10 <sup>2</sup>	2,7.10 <sup>-2</sup>	6,5.10 <sup>3</sup>	1,2.10 <sup>2</sup>	4,3.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +1.0вс.%Tl	9,6.10 <sup>3</sup>	1,7.10 <sup>2</sup>	2,9.10 <sup>-2</sup>	5,7.10 <sup>3</sup>	1,0.10 <sup>2</sup>	5,4.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +0.18вс.%Ag	1,27.10 <sup>4</sup>	1,8.10 <sup>-2</sup>	2,1.10 <sup>-2</sup>	7,8.10 <sup>3</sup>	1,6.10 <sup>2</sup>	4,3.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +0.5вс.%Ag	1,15.10 <sup>4</sup>	1,8.10 <sup>2</sup>	2,2.10 <sup>-2</sup>	6,9.10 <sup>3</sup>	1,2.10 <sup>2</sup>	5,1.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +1.0вс.%Ag	8,5.10 <sup>3</sup>	1,6.10 <sup>2</sup>	2,6.10 <sup>-2</sup>	6,85.10 <sup>3</sup>	1,1.10 <sup>2</sup>	5,8.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +0.1вс.%Sn	9,6.10 <sup>3</sup>	1,3.10 <sup>2</sup>	2,4.10 <sup>-2</sup>	6,7.10 <sup>3</sup>	1,0.10 <sup>2</sup>	4,6.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +0.58вс.%Sn	9,4.10 <sup>3</sup>	1,2.10 <sup>2</sup>	2,9.10 <sup>-2</sup>	5,6.10 <sup>3</sup>	1,0.10 <sup>2</sup>	5,5.10 <sup>-2</sup>
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> +0.48вс.%Se+ +1.0вс.%Sn	8,6.10 <sup>3</sup>	1,1.10 <sup>2</sup>	3,8.10 <sup>-2</sup>	4,8.10 <sup>3</sup>	1,0.10 <sup>2</sup>	6.10 <sup>-2</sup>

Хотя разделить участки, характерные для какого-либо одного механизма рассеяния трудно, тем не менее исследование температурной и концентрационной зависимости холловской подвижности, коэффициента термо-э.д.с., электропроводности и коэффициента Холла позволяют

сделать некоторые выводы о характере явлений переноса в и аналогичных ему веществах:

1. Температурные и концентрационные зависимости коэффициента термо-э.д.с., электропроводности и постоянных Холла легированных кристаллов  $Sb_2Te_3$  носят аномальный характер (с точки зрения однозонной модели). Указанные аномалии по крайней мере, качественно могут быть удовлетворительно объяснены при учете наличия двух подзон в валентной зоне легированных кристаллов  $Sb_2Te_3$ . Более резкая, чем это следует из однозонной модели, температурная зависимость постоянной Холла, коэффициента термо-э.д.с. могут быть объяснены увеличением вклада тяжелых дырок за счет увеличения их концентрации с повышением температуры.

2. Немонотонная зависимость коэффициента термо-э.д.с. от концентрации введенных примесей может быть также объяснена влиянием второй валентной зоны. Можно предположить, что по мере увеличения концентрации введенных атомов примеси и роста концентрации носителей тока изменяется положение уровня ферми по отношению к обеим зонам. Первоначально при малых концентрациях примесей уровень ферми находится в зоне легких дырок, проводимость обусловлена носителями только одного сорта и увеличение их концентрации приводит к падению термо-э.д.с. При увеличении концентрации носителей уровень ферми переходит в область перекрытия оболочек валентных зон и в проводимости наряду с легкими начинают принимать участие тяжелые дырки.

Рассмотрение результатов сложного легирования  $Sb_2Te_3$  показывает, что при совместном введении двух видов примесей ( $Ag$  и  $Se$ ,  $Sn$  и  $Se$ ,  $Tl$  и  $Se$ ) концентрация носителей тока изменяется незначительно. Между тем, при раздельном введении серебра и олова концентрация носителей тока возрастает: введенные атомы примеси являются однозарядными акцепторами.

Обнаруженный эффект свидетельствует о подавлении электричес-

ной активности олова и серебра за счет введения элемента группы VI таблицы Д.И. Менделеева - селена. Можно высказать некоторые соображения относительно наблюдаемого явления. При введении селена происходит заполнение вакантных узлов, содержащихся в анионной подрешетке  $Sb_2Te_3$  за счет отклонения состава соединения от стехиометрического соотношения компонентов. При введении серебра или олова происходит заполнения нейтральных катионных вакансий  $Sb_2Te_3$ , при этом атом примеси внедряется в нейтральном состоянии. Другими словами имеет место механизм, предложенный в работах В.И. Глазова и др. [6-8], предложенный для объяснения результатов легирования соединения  $Sb_2Te_3$ . Таким образом поведение примесей в теллуриде сурьмы можно объяснить взаимодействием атомов примеси с дефектами решетки. Учет кристаллохимических особенностей и электронного строения атомов примеси позволяет удовлетворительно интерпретировать экспериментальные данные по распределению примесей и их влиянию на электрические свойства. В частности, введение атомов олова (серебра) препятствует образованию антиструктурных дефектов, т.е. занятию позиций  $Te^{(2)}$  атомами сурьмы. Возникновению дефектов и их взаимодействие с примесями может происходить в процессе роста кристалла.

### ВЫВОДЫ

1. Впервые с применением метода радиоизотопов проведено исследование сегрегации примесей различной химической природы в теллуриде сурьмы. Установлено, что эффективные коэффициенты сегрегации  $Ag-110$ ,  $Sn-113$ ,  $Tl-204$  и  $Se-75$  для всех исследованных концентраций и скоростей кристаллизации меньше единицы, а характер распределения удовлетворительно описывается диффузионным приближением.

2. Независимо от химической природы примесных атомов эффективный коэффициент сегрегации уменьшается по мере уменьшения исходной концентрации и скорости кристаллизации. Значение равновесных коэф-

коэффициентов сегрегации примесей  $Ag^{110}$  составляет 0,11 для  $Se^{75}$  -  
-0,13, для  $Tl^{204}$  -0,07 и для  $Sn^{113}$  -0,15.

3. В случае сложного легирования для  $Tl^{204} + Se$  нейтр. равновесный коэффициент сегрегации равен 0,28 и для  $Se^{75} + Tl$  нейтр. составляет 0,31. Показано, что при увеличении концентрации обеих легирующих примесей, эффективный коэффициент сегрегации  $Tl^{204}$  и  $Se^{75}$  возрастает. Из полученных экспериментальных данных были оценены эффективные значения поправочных коэффициентов  $\alpha_{эфф.}$  для исследованных скоростей кристаллизации (0,1 + 0,4 мм/мин.). Установлено, что с увеличением скорости кристаллизации происходит увеличение  $\alpha_{эфф.}$  т.е. кинетические процессы подавляют концентрационную зависимость коэффициентов сегрегации.

4. Методом радиоактивных изотопов исследована диффузия олова в  $Sb_2Te_3$ . Определение значения коэффициентов диффузии в интервале температур 450-600°C. Установлено, что растворимость олова в  $Sb_2Te_3$  носит ретроградный характер.

5. В широком интервале температур проведено исследование электрических свойств - электропроводности, коэффициента Колла и коэффициента термо-э.д.с. - чистых и легированных монокристаллов  $Sb_2Te_3$ . Сложный характер температурной и концентрационной зависимости коэффициентов переноса объяснен на основе двухзонной модели валентной зоны теллурида сурьмы.

6. Установлено, что введение примесей ( $Ag$ ,  $Tl$ ,  $Sn$ ,  $Se$ ) не приводит к изменению P-типа проводимости теллурида сурьмы. Олово и серебро в  $Sb_2Te_3$ , по-видимому, являются однозарядными акцепторами. Легирование таллием и селеном практически не изменяет концентрацию носителей тока. Обнаружен эффект подавления электрической активности олова и серебра при введении селена: концентрация носителей тока практически не зависит от числа введенных атомов примеси. Исследовано влияние легирующих элементов на коэффициент анизотропии элект-

тропроводности: увеличение концентрации примесных атомов приводит к снижению коэффициента анизотропии.

7. Предложен ряд моделей, описывающих поведение примесей в теллуриде сурьмы, основанных на взаимодействии атомов примеси с дефектами решетки. Учет кристаллохимических особенностей и электронного строения атомов примеси, позволяет удовлетворительно интерпретировать экспериментальные данные по сегрегации примесей и их влиянию на электрические свойства. В частности, введение атома олова (серебра) препятствует образованию антиструктурных дефектов, т.е. занятию позиций  $Te^{(2)}$  атомами сурьмы. Обсуждаются причины возникновения дефектов и их взаимодействие с примесями в процессе роста кристалла.

8. Испытание полученных монокристаллов теллурида сурьмы показали, что анизотропные термоэлементы на основе теллурида сурьмы имеют чувствительность 20 мквт при инерционности 0,5 сек, что находится на уровне лучших образцов других полупроводников, используемых для этих целей. Показано, что теллурид сурьмы может быть использован для изготовления некоторых модификаций измерителей мощности.

Основные результаты доложены и опубликованы на Всесоюзной конференции по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа  $A^3B^5$  и сложных соединений типа  $A^2B^4C_2^5$  (Ашхабад, 22-24 сентября 1971 г.), на IУ Всесоюзном совещании по росту кристаллов (Шахкадзор, Армянская ССР, сентябрь 1972 г.), на III юбилейной конференции молодых ученых Таджикской ССР, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина - основателя КПСС и первого в мире социалистического государства (Душанбе, 1970 г.), на республиканской конференции молодых ученых и специалистов Таджикской ССР (секция физики и астрофизики г.Душанбе, 1974 г.) и опубликованы в следующих статьях:

1. П. Шеров, С. Каримов, Ш. Мавлонов "Сегрегация серебра при выращивании монокристаллов  $Sb_2Te_3$  из расплава". Доклады АН Таджикской ССР 13, 2, 19-21 (1970).

2. С. Каримов, Ш. Мавлонов, П. Шеров "Электрические свойства теллурида сурьмы, легированного серебром". Известия АН Таджикской ССР, Отделение физико-математических и геолого-химических наук, 3, (37), 20-25 (1970).

3. П. Шеров, С. Каримов "Электрические свойства теллурида сурьмы, легированного серебром". Материалы III Юбилейной конференции молодых ученых Таджикской ССР, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина - основателя КПСС и первого в мире социалистического государства (г. Душанбе, 1970).

4. П. Шеров "Влияние примесей теллия на коэффициент сегрегации селена в монокристаллах теллурида сурьмы". Тезисы докладов Республиканской конференции молодых ученых и специалистов Таджикской ССР, Душанбе, 1974 г.

5. Ш. Мавлонов, Л.П. Дидрихиль, М. Махматкулов, П. Шеров "Инфракрасные отражения  $InAs$  и  $Sb_2Te_3$ , легированных теллием". Тезисы докладов Всесоюзной конференции по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа  $A^3B^5$  и сложных соединений типа  $A^2B^4C_2^5$ . Изд. "Илим" Ашхабад, 1971 г.

6. Ш. Мавлонов, Х.М. Курбанов, Р.А. Кариева, М. Махматкулов, П. Шеров, С. Каримов "Концентрационная зависимость коэффициента сегрегации селена, теллия и олова при росте кристаллов арсенида индия и теллурида сурьмы". IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов, часть II стр. 134-138, изд. АН Армянской ССР, Ереван, 1972 г.

7. П. Шеров, Ш. Мавлонов, С. Каримов "Поведение примесей, олова в монокристаллах  $Sb_2Te_3$ ". Изв. АН СССР, серия "Неорганические материалы" том 9, № 9, 1637-1639, 1973.

8. П. Шеров, Р.А. Кариева, Ш. Мавлонов "Поведение примесей при

сложном легировании монокристаллов  $Sb_2Te_3$  ". Изв.АН Таджикской ССР. Отделение физико-математических и геолого-химических наук.3 (57), 32-36, 1975.

9. С.Ш. Ахмедов, П. Шеров, С.Н. Маторин "Электронно-микроскопическое изучение монокристаллов  $Sb_2Te_3$  ". Сб. "Электрические свойства сложных полупроводников и кристаллов. Изд-во "Донши", 1978 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.П. Пфани. Зонная плавка. М., "Мир", 1970.
2. В.Н. Романенко. ФТТ, 2, 5 (1960), 866.
3. А.Н. Крестовников, В.Н. Вигдорович. Химическая термодинамика. М., "Металлургия", 1973.
4. Б.М. Гольцман, В.А.Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ , М., 1972.
5. Н.С. Лидоренко, В.Н. Галев, Э.М. Дашевский, В.Н. Коломоец. ДАН СССР, т. 224, № 5, 1975.
6. В.М. Глазов, В.А. Нагиев, ФТП, т.4, вып.8 (1970), 1536.
7. В.М. Глазов, В.А. Нагиев, ФТП, т.5, вып.2 (1971), 280.
8. В.М. Глазов, В.А. Нагиев, ФТП, т.6, вып. 2 (1972), 1666.

Зак. 2878 Т-18866 от 26 х-79 тип. ВДНЗ Тир. 100