

77–450 К. Как видно из статической ВАХ (рис. 1, а) и ее осциллограммы (рис. 2, а), в интервале 77–376 К ВАХ строго омична и симметрична при обеих полярностях приложенного к образцу напряжения. При увеличении температуры выше 376 К ВАХ становится асимметричной (рис. 1, б и 2, б), т. е. в селениде серебра возникает «диодное состояние». Это состояние устойчиво и сохраняется вплоть до  $\sim 400$  К — температуры полиморфного превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  в  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [2]. Начиная с этой температуры,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  представляет собой высокотемпературную кубическую модификацию ( $\alpha$ ), удельное сопротивление которой на два-три порядка больше удельного сопротивления низкотемпературной ( $\beta$ ) фазы [3], и ВАХ приобретает вид, представленный на рис. 1, в и 2, в. Измерения проводили до 450 К, полученная, почти симметричная нелинейная ВАХ оставалась неизменной. При снятии ВАХ в направлении уменьшения температуры «диодное состояние» восстанавливается, как только достигается соответствующая температура ( $\sim 400$  К) метастабильного тетрагонального состояния, а ниже 376 К характеристика становится линейной при обеих полярностях приложенного напряжения.

Существование метастабильного состояния связано с особенностями кинетики фазовых переходов [4, 5]. Фазовый переход начинается с возникновения зародышей новой фазы, для образования которых требуются затраты энергии на создание поверхностей раздела фаз. Становится энергетически невыгодным рост зародышей новой фазы и поэтому задерживается переход из метастабильного состояния в абсолютное устойчивое. И при соответствующей температуре метастабильное состояние сохраняется длительное время.

Возникновение «диодного состояния» в кристаллах селенида серебра в интервале 376–400 К обусловлено, видимо, тем, что в этой температурной области внутри низкотемпературной  $\beta$ -фазы возникают зародыши новой — метастабильной тетрагональной  $\beta'$ -фазы, удельное сопротивление которой больше сопротивления низкотемпературной  $\beta$ -модификации. Стало быть, образуется контакт более высокоомного  $\beta'$ - $\text{Ag}_2\text{Se}(n)$  с низкоомным тетрагональным  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}(n^+)$ , а весь объем представляется как параллельное соединение таких многочисленных контактов в среднем с одинаковой высотой барьера. Таким образом, возникает  $n^+ - n$ -переход с асимметричной зависимостью тока от напряжения. Коэффициент выпрямления порядка  $\sim 10^2 - 10^3$ . При дальнейшем увеличении температуры весь объем образца уже состоит из зерен высокотемпературной  $\alpha$ -фазы. ВАХ становится нелинейной и симметричной в обоих квадрантах.

Воспроизводимость характеристики при увеличении и уменьшении температуры подтверждает правильность предполагаемого механизма «диодного состояния».

Таким образом, вблизи фазового перехода монокристаллов селенида серебра обнаружено «диодное состояние», что связано с существованием промежуточной метастабильной тетрагональной фазы в  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

#### Литература

1. Матюшкин В. П., Сидорчук С. Ф., Цюцюра Д. И., Огородников В. К. Остаточная проводимость в  $(\text{AgInTe}_2)_{0,5}(\text{2HgTe})_{0,5}$ . — Физика и техника полупроводников, 1984, т. 18, № 9, с. 1651.
2. Мамедов К. П., Гаджиев М. Ф., Нуриева З. Д., Сулейманов З. И. Рентгенографическое исследование фазового перехода в  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . — Кристаллография, 1974, т. 19, № 1, с. 174.
3. Гаджиева Г. С. Исследование электропроводности тонких пленок селенида серебра и тройного соединения  $\text{AgCuSe}$ . — Матер. науч. конф. аспирантов АН АзССР. Баку: Элм, 1975, с. 4.
4. Нуриев И. Р., Шафизаде Р. Б. Об условиях образования и устойчивости тетрагональной модификации  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . — Изв. АН АзССР, Серия физ.-техн. и мат. наук, 1972, № 2, с. 13.
5. Эфендиев Г. А., Нуриев И. Р., Шафизаде Р. Б. Электронографическое исследование фазообразования и кинетики фазовых превращений в системе  $\text{Ag} - \text{Se}$ . — Кристаллография, 1969, т. 14, № 5, с. 915.

Институт физики  
Академии наук АзССР

Поступила в редакцию  
29.III.1985

УДК 536.77:(546.49'24+546.815'24)

Венгель П. Ф., Томаник В. Н., Грыцив В. И.

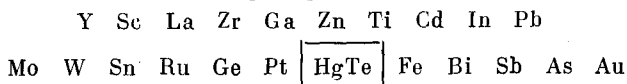
#### ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕЛЛУРИДОВ РТУТИ И СВИНЦА С НЕКОТОРЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Данные, полученные при изучении взаимодействия полупроводниковых соединений с металлами, позволяют судить о состоянии легирующих примесей, предсказывать качество контактов [1]. По характеру взаимодействия с полупроводниками металлы можно разделить на шпёртные и химически взаимодействующие. Один и тот же металл по-разному взаимодействует не только с группами полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{BVI}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{BVI}$ , но и с отдельными представителями этих групп.

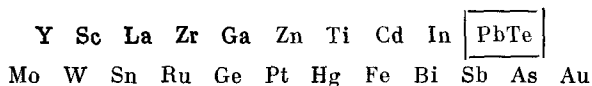
Так, до настоящего времени не обнаружены металлы, вступающие в химическое взаимодействие с халькогенидами цинка. Большое число металлов не вступает в химическое взаимодействие и с халькогенидами кадмия [2], однако имеются некоторые металлы, химически взаимодействующие с  $CdV^{VI}$ , например, Ga с  $CdSe$ , Cu и Ag с  $CdTe$ .

Для предварительной оценки возможности химического взаимодействия  $HgTe$  и  $PbTe$  с некоторыми металлами провели термодинамические расчеты. Используя значения стандартных энтальпий образования и энтропий, имеющихся в литературе [3, 4], без учета температурных зависимостей теплоемкостей и параметров фазовых превращений рассчитали значения стандартной свободной энергии Гиббса обменных реакций. Полученные результаты дали возможность расположить металлы в порядке угасания их способности вытеснять ртуть и свинец из их теллуридов. В ряд активности не включены металлы, не взаимодействующие с  $HgTe$  и  $PbTe$  в области низких температур, но взаимодействующие с ними при высоких температурах.

Ряд активности металлов в теллуриде ртути



Ряд активности металлов в теллуриде свинца



Ряды активности металлов в  $HgTe$  и  $PbTe$  мало различаются между собой. Элементы расположены в них в одной и той же последовательности. Интересен тот факт, что теллурид свинца взаимодействует с меньшим количеством примесей. Поэтому в технологическом отношении  $PbTe$  более удобный материал, поскольку для него шире круг химически инертных примесей, которые можно использовать как в качестве контактов, так и в качестве лигатуры. Приведенные ряды активности можно рассматривать как ориентировочные, поскольку известные литературные значения термодинамических величин не всегда отличаются необходимой точностью.

С использованием микрокалориметра экспериментально исследовали характер взаимодействия  $HgTe$  с Ga, In, Pb, Sn, Cu, Ag, Sb, Bi. Соответствующие металлы и теллурид ртути в эквивалентных соотношениях помещали в кварцевые ампулы небольших размеров, что предотвращало разложение  $HgTe$  вследствие отсутствия температурного градиента вдоль ампулы. Термографические кривые взаимодействия записывали при помощи дифференциального самопишущего прибора, собранного на основе потенциометров КСП-4. На первых кривых нагревания смесей металла и теллурида ртути имелось не менее чем два термических эффекта: эндотермический эффект плавления металлов и экзотермический эффект (или серия мелких экзотермических эффектов), соответствующих интенсивному химическому взаимодействию теллурида ртути с металлами. Установлено, что для Ga, Pb, Sn температуры начала интенсивного химического взаимодействия соответственно равны 724, 558 и 527° С. На кривых охлаждения фиксировали эффекты, соответствующие ликвидусу и солидусу систем  $MTe - Hg$ . Полученные значения температур начала интенсивного химического взаимодействия не отвечают равновесному состоянию. Они соответствуют температуре начала реакции при нагревании исходных компонентов с линейной скоростью 5 град/мин. Если процесс провести в равновесных условиях, то температуры начала интенсивного химического взаимодействия могут иметь несколько меньшие значения.

Исследования растворимости теллурида ртути в жидких металлах (Ga, In, Pb, Sn) в зависимости от температуры и времени показали, что теллурид ртути взаимодействует с ними в незначительной степени уже выше температуры их плавления. Таким образом, на границе контакта теллурида ртути с металлами в результате взаимодействия образуется промежуточный слой теллурида металла при температуре, значительно меньшей температуры, соответствующей началу интенсивного химического взаимодействия.

В системах  $HgTe - Cu(Ag)$  взаимодействие при низких температурах лимитировано скоростью протекания процесса твердофазной диффузии, что обусловлено высокими температурами плавления меди и серебра. Однако микроструктурные исследования образцов, выдержанных при температурах выше плавления  $HgTe$  в течение 1 ч, свидетельствуют о том, что в системах образуется  $Cu_2Te(Ag_2Te)$ . На термограммах охлаждения отчетливо фиксируются термические эффекты фазовых превращений теллуридов меди и серебра, образовавшихся при обменном взаимодействии.

Полученные результаты находятся в согласии с термодинамическим прогнозом направления протекания обменных химических реакций между полупроводниковыми соединениями и металлами. Они показывают, что имеется большое число примесей, способных вступать в обменное химическое взаимодействие с  $HgTe$  и  $PbTe$ . Отрывочные сведения, имеющиеся по этому вопросу в литературе, указывают, что на это взаимодействие не обращено еще достаточного внимания при создании контактов и выборе легирующих примесей.

Лигатуру необходимо вводить в такой форме, чтобы исключить обменное взаимодействие между кристаллом и легирующей примесью. Индий, например, в  $\text{HgTe}$  и  $\text{PbTe}$  следует вводить не в виде металлического индия, а в виде его теллурида. При условии, что обменная реакция с образованием  $\text{InTe}$  протекает до конца, добавка  $10^{24}$  ат/м<sup>3</sup> индия приведет к образованию эквивалентного количества  $\text{Hg}$  или  $\text{Pb}$ , т. е. к значительному возрастанию реакционных дефектов кристаллической решетки. В случае введения  $\text{In}$  в форме  $\text{InTe}$  ртуть или свинец из решетки вытесняться не будут.

Обменное химическое взаимодействие должно определенным образом влиять и на сегрегацию компонентов в растущем кристалле, поскольку каждая молекулярная форма примеси характеризуется своим коэффициентом распределения.

### Литература

1. Пичугин И. Г., Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых приборов. М.: Высш. шк., 1984.
2. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений  $\text{A}^{11}\text{V}^{\text{VI}}$ . Киев: Наук. думка, 1982.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник/Под ред. Новоселовой А. В., Лазарева В. Б. М.: Наука, 1979.
4. Mills K. C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. L.: Butterworth, 1974.

Институт полупроводников  
Академии наук УССР

Поступила в редакцию  
12.II.1985.

Житомирский государственный  
педагогический институт  
им. И. Я. Франко

УДК 546.24'289'815:542.65—165

Калинин Э. А., Тананаева О. И., Зломанов В. П., **Новоселова А. В.**

### НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ ИЗ РАСПЛАВА

Теллурид свинца и высокотемпературная модификация теллурида германия кристаллизуются в структуре типа  $\text{NaCl}$ . Для теллурида германия, кроме того, известны ромбическая и ромбоэдрическая низкотемпературные формы [1]. Между теллуридами свинца и германия выше 843 К образуется непрерывный ряд твердых растворов [2]. Имеются данные [3] о выращивании кристаллов твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ , где  $0 \leq x \leq 0,07$ .

В настоящей работе исследованы условия получения кристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  направленной кристаллизацией расплава во всей области составов.

Кристаллы с  $x=0-0,9$  выращивали в кварцевых ампулах диаметром 15 мм с коническим окончанием. В процессе роста происходила кристаллизация примерно половины расплава, затем ампулу закачивали в холодной воде. Полученные слитки разрезали перпендикулярно оси роста на круглые шайбы толщиной 1–2 мм, которые исследовали с помощью рентгенофазового и микроструктурного анализов. Рентгенограммы образцов сняты на установке ДРОН-2 в  $\text{Co K}\alpha$ -излучении. Микроструктурному анализу подвергали сколы  $\langle 100 \rangle$ , протравленные щелочным травителем ( $\text{KOH} : \text{глицерин} : \text{H}_2\text{O}_2 = 13 : 3 : 1$  [4]). Все выращенные кристаллы обладали р-типом проводимости.

Состав кристаллов, полученных из шихты с  $x=0-0,6$ , определяли по известной зависимости параметра решетки  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  от содержания теллурида германия. Эта зависимость получена на отожженных порошках закаленных сплавов [5].

Параметр определяли с использованием экстраполяционной функции  $f(\theta) = \frac{1}{2}(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$  методом наименьших квадратов. Шихту для выращивания кристаллов получали сплавлением стехиометрических количеств свинца (ОСЧ 000), германия (ОСЧ 0000) и теллура (марки «экстра») в вакуумированных запаянных ампулах. После выдерживания ампулы с шихтой в течение 10–15 мин на 20–30 К выше температуры ликвидуса отметили ликвиацию расплава. Образование в расплаве двух слоев наблюдали как визуально при извлечении ампулы из печи, так и сопоставлением рентгенограмм нижней и верхней частей слитка, полученного закалкой расплава. Судя по результатам анализа расплава с  $x=0,3$  (рисунок, 3, 4), верхняя часть слитка обеднена теллуридом свинца.

По характеру кристаллизации и фазовому составу все полученные кристаллы можно разделить на три группы. В первой группе в исходной шихте  $x=0-0,6$ ; во второй  $x=0,65-0,81$  и в третьей  $x=0,81-0,90$ .

Кристаллы, выращенные из шихты с  $x=0-0,60$ , содержали от одного до пяти блоков, слитки отличались хрупкостью, плохо скалывались по плоскостям спайности; плотность дислокаций на сколах  $\sim 10^5-10^6$  см<sup>-2</sup>. На этих сколах обнаружены